

**Titre:** Modélisation thermodynamique des équilibres de phases impliquant le cuivre dans le développement d'anodes inertes pour l'électrolyse de l'aluminium  
**Title:**

**Auteur:** Frédéric Deschênes-Allard  
**Author:**

**Date:** 2017

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Deschênes-Allard, F. (2017). Modélisation thermodynamique des équilibres de phases impliquant le cuivre dans le développement d'anodes inertes pour l'électrolyse de l'aluminium [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/2668/>  
**Citation:**

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/2668/>  
**PolyPublie URL:**

**Directeurs de recherche:** Patrice Chartrand, & Christian Robelin  
**Advisors:**

**Programme:** Génie chimique  
**Program:**

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE DES ÉQUILIBRES DE PHASES IMPLIQUANT  
LE CUIVRE DANS LE DÉVELOPPEMENT D'ANODES INERTES POUR  
L'ÉLECTROLYSE DE L'ALUMINIUM

FRÉDÉRIC DESCHÊNES-ALLARD

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

JUIN 2017

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE DES ÉQUILIBRES DE PHASES IMPLIQUANT  
LE CUIVRE DANS LE DÉVELOPPEMENT D'ANODES INERTES POUR  
L'ÉLECTROLYSE DE L'ALUMINIUM

présenté par : DESCHÊNES-ALLARD Frédéric

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. PELTON Arthur, Ph. D., président

M. CHARTRAND Patrice, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. ROBELIN Christian, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. CASSAYRE Laurent, Ph. D., membre

## DÉDICACE

*“Education has failed in a very serious way to convey the most important lesson  
science can teach: skepticism.”<sup>1</sup>*

*David Suzuki*

---

<sup>1</sup>  Merci de penser à l’environnement avant d’imprimer ce document!



## REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier Patrice Chartrand pour les opportunités qu'il m'a offertes au cours de ces trois années, en particulier celle d'effectuer un stage de recherche à l'international.

Merci également à Christian Robelin pour son encadrement de première ligne et sa rigueur sans laquelle ce travail n'aurait pas la même qualité.

J'aimerais remercier Didier Zanghi pour m'avoir encadré et guidé dans mon apprentissage des techniques expérimentales au cours des trois mois que j'ai passés au laboratoire du CEMHTI à Orléans.

Merci à Sandra Ory, Emmanuel Véron, Kelly Machado, Catherine Bessada, Séverine Brassamin et Philippe Melin pour m'avoir accueilli dans votre laboratoire et pour votre implication active dans ce projet. Sans vous sa réussite n'aurait pas été possible.

Un immense merci à Sylvie Bouvet, Véronique Laurent et Gérard Baluet de Rio Tinto Aluminium Pechiney pour avoir cru en ce projet de collaboration internationale et surmonté les défis techniques et administratifs rencontrés.

Les mesures expérimentales réalisées dans le cadre de ce projet n'auraient pas été possibles sans la collaboration d'Ondrej Beneš, qui a partagé les dessins du creuset, étape essentielle au succès des mesures effectuées. Merci également à Aimen Gheribi et à Ioana Nuta qui ont grandement contribué à trouver ce design de creuset et à établir le premier contact avec Ondrej Beneš.

Merci à Denis Shishin pour son aide dans l'optimisation du système cuivre-oxygène, à Evgenii Nekhoroshev pour avoir partagé ses talents de programmeur, à Evguenia Sokolenko pour son support dans la recherche bibliographique et pour le traitement des figures et à James Sangster pour ses services de traduction. Merci également à Arthur Pelton pour m'avoir accueilli au CRCT.

Merci à Pierre Hudon d'avoir partagé son expertise pour l'analyse des résultats expérimentaux.

Merci à Catherine, Virginie, Maryse et Sylvain pour leur présence, leur support et leur patience.

Ce projet a été financé par le Consortium VLAB (Rio Tinto Aluminium, Alcoa, Hydro Aluminium, Constellium), la bourse de recherche Rio Tinto Alcan, le programme de bourses supérieures au niveau de la maîtrise du Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie du Canada et le programme de stage Mitacs Globalink.

## RÉSUMÉ

Dans le cadre de la recherche de matériaux d'anodes inertes pour l'électrolyse de l'aluminium, un modèle thermodynamique pour le système multicomposant Cu-Fe-Ni-Na-Al-Ca-O-F est en cours de développement. L'objectif de ce dernier est de représenter les équilibres entre les phases qui composent les anodes inertes (métal, spinelle, oxydes) et les bains cryolithiques sodiques à différentes teneurs en alumine dissoute. À terme, ce modèle thermodynamique doit permettre de calculer les diagrammes de phases pertinents pour les étapes de fabrication et d'opération des anodes inertes. Le cuivre, le fer et le nickel sont les espèces à ajouter en priorité au modèle thermodynamique existant du bain cryolithique ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  //  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ), car la plupart des matériaux d'anodes inertes considérés par l'industrie sont composés de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , de  $\text{NiO}$  et de  $\text{Cu}$  en proportions variables. Le présent projet de recherche a permis d'ajouter partiellement le  $\text{Cu}^+$  et le  $\text{Cu}^{2+}$  dans le modèle thermodynamique de ce système, pour des bains cryolithiques à faible teneur en oxydes. En plus des données pertinentes obtenues de la littérature, une approche expérimentale a été préconisée dans le présent projet. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la diffractométrie aux rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB) sont les techniques expérimentales qui ont été préconisées dans ce travail pour déterminer et identifier les transitions de phases dans des systèmes chimiques fluorés impliquant le cuivre.

Le système chimique étudié est  $\text{NaF-AlF}_3\text{-Cu-CuF-CuF}_2\text{-Cu}_2\text{O-CuO}$ . Les espèces ioniques considérées dans l'étude thermodynamique sont les suivantes :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  //  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Va}^-$ , où  $\text{Va}^-$  représente un électron temporairement localisé sur un site anionique permettant de modéliser le métal dissous. La base de données thermodynamique développée de manière cohérente avec le modèle du système existant  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  //  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ . Ainsi, les solutions liquides ont été évaluées à l'aide du Modèle Quasichimique Modifié avec l'approximation des quadruplets, tandis que les solutions solides ont été évaluées à l'aide du « Compound Energy Formalism ». La procédure d'optimisation du modèle thermodynamique s'appuie sur la méthode CALPHAD (*CALculation of PHase Diagram*), consistant à sélectionner les données thermodynamiques les plus fiables issues de la littérature pour évaluer successivement les fonctions d'énergie de Gibbs des composés purs et des solutions en débutant par les systèmes binaires, pour ensuite évaluer les systèmes d'ordre supérieur. En suivant cette logique, les sous-systèmes ont été évalués dans l'ordre suivant : Cu-F, Cu-O, Cu-O-F, Cu-Na-O-F, Cu-Na-Al-O-F. À partir du modèle thermodynamique optimisé pour ces sous-systèmes, des équilibres et des diagrammes de phases peuvent être calculés

par un algorithme de minimisation de l'énergie de Gibbs de toutes les phases en présence. Ce modèle est pertinent pour la recherche sur les anodes inertes, puisqu'il permet de calculer les équilibres de phases de systèmes impliquant le cuivre dans le bain cryolithique (à faibles teneurs en alumine dissoute) pour différentes conditions de température, de composition et de pression.

Des mesures expérimentales (DSC) ont été effectuées pour les systèmes Cu-F,  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$ ,  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$  et  $\text{Cu}_2\text{O-NaF}$ . Ces dernières se sont avérées nécessaires en raison du manque de données cohérentes disponibles dans la littérature pour les fluorures de cuivre. Le réactif commercial de  $\text{CuF}_2$  utilisé contenait une proportion non négligeable d'une impureté hydroxyfluorée. Après un traitement thermique à  $450^\circ\text{C}$ , le réactif de  $\text{CuF}_2$  contenait 5% massique de  $\text{CuO}$  ne pouvant pas être facilement séparé du  $\text{CuF}_2$ .

La manipulation du  $\text{CuF}_2$  étant sensible, des creusets fermés sur mesure ont été adaptés d'une conception existante afin d'effectuer les mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Deux creusets internes, en cuivre et en platine, ont été conçus afin d'étudier les différents systèmes fluorés en conditions réductrices et neutres, respectivement. Ces creusets ont permis de mesurer les températures des transitions de phases avec une précision estimée à  $10^\circ\text{C}$ .

Les résultats expérimentaux de la présente recherche ont permis de réinterpréter certaines conclusions tirées d'études précédentes sur le système Cu-F. Premièrement, l'hypothèse de l'existence d'une transformation allotropique du  $\text{CuF}_2$  rapportée par certains auteurs n'a pas été vérifiée. Ensuite, les mesures expérimentales effectuées dans ce travail n'ont pas permis de vérifier l'existence du  $\text{CuF}$  à l'état cristallin. Le modèle thermodynamique optimisé représente de manière satisfaisante les résultats expérimentaux effectués sur le système Cu-F.

Des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont également été effectuées pour quelques compositions ciblées des systèmes  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  et  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$ . Le modèle thermodynamique représente les résultats obtenus de manière satisfaisante, mais il diverge des données expérimentales disponibles dans la littérature pour le système  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$ .

Le système  $\text{Cu}_2\text{O-NaF}$  a été étudié expérimentalement pour une composition riche en NaF. Les températures des transitions de phases mesurées correspondent à celles estimées par un modèle thermodynamique approximatif, à l'intérieur de la marge d'erreur sur les mesures. Cette concordance entre les valeurs mesurées et calculées indique que l'approximation dans la solution liquide du  $\text{CuF}$  par le  $\text{LiF}$  et du  $\text{Cu}_2\text{O}$  par le  $\text{Li}_2\text{O}$  est raisonnable.

Lorsque le  $\text{CuF}_2$  est étudié dans un creuset interne de cuivre, une solution liquide  $\text{CuF-CuF}_2$  se forme en réagissant avec la paroi, indiquant la présence de  $\text{Cu}^+$  dans le liquide. Cela a été confirmé après le refroidissement de l'échantillon par la présence de cuivre métallique précipité dans le résidu, selon la réaction  $2\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^0$ . Aucune trace de cuivre métallique n'est cependant observée dans le résidu récupéré du creuset interne de platine, indiquant que le  $\text{CuF}$  n'est pas formé dans la solution liquide sous des conditions neutres. Aux compositions des systèmes binaires et ternaires étudiées, le  $\text{Cu}^+$  en solution liquide fluorée est défavorisé, même dans un creuset interne de cuivre. Cette observation s'applique de manière analogue aux solides purs, où la stabilité du  $\text{Cu}^+$  est défavorisée, notamment dans le  $\text{CuF(s)}$  ou le  $\text{Cu}_3\text{AlF}_6\text{(s)}$ . Cette conclusion est importante pour le développement d'anodes inertes, puisqu'elle indique que dans un bain cryolithique à faible teneur en alumine dissoute, la présence de  $\text{Na}^+$  et d' $\text{Al}^{3+}$  déstabilise le  $\text{Cu}^+$  en solution liquide, même en présence de cuivre solide.

## ABSTRACT

In the context of the development of inert anodes for the aluminum electrolysis, the development of a thermodynamic model for the multicomponent system Cu-Fe-Ni-Na-Al-Ca-O-F is in progress. The goal of the latter is to represent the phase equilibria between the phases composing inert anodes (metal, spinel, oxides) and the cryolitic bath, for various contents of dissolved alumina. Once completed, this thermodynamic model will allow to calculate relevant phase diagrams for the production and operation of inert anodes. Copper, iron and nickel are the species to be added in priority to the existing thermodynamic model ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  //  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ), considering that most inert anodes proposed by the industry are composed of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$  and  $\text{Cu}$  in different proportions. The present research project partially added  $\text{Cu}^+$  and  $\text{Cu}^{2+}$  in this thermodynamic model for cryolitic baths with low oxides contents. In addition to the relevant data from the literature, an experimental study was performed in the present project. Differential Scanning Calorimetry (DSC), X-ray diffraction analysis (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were used to determine and identify the phase transitions in various fluorinated chemical systems involving copper.

The chemical system studied is  $\text{NaF-AlF}_3\text{-Cu-CuF-CuF}_2\text{-Cu}_2\text{O-CuO}$ . The ionic species considered in the thermodynamic model are the following:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  //  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Va}^-$  ( $\text{Va}^-$  species represents an electron temporarily localized on an anionic site, which allows to model dissolved metal in the solution). The thermodynamic database is developed consistently with the existing model of the  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  //  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  system. Thus, the liquid solutions were modeled using the Modified Quasichemical Model in the quadruplet approximation, whilst solid solutions were modeled using the Compound Energy Formalism. The thermodynamic model was optimized following the CALPHAD method (CALculation of PHase Diagram), consisting in the selection of the most relevant thermodynamic data from the literature to evaluate the Gibbs energy functions of the pure compounds and solutions, starting with the binary systems and then treating the higher-order systems. According to this logic, the following subsystems were successively evaluated: Cu-F, Cu-O, Cu-O-F, Cu-Na-O-F and Cu-Na-Al-O-F. From the optimized thermodynamic model for these subsystems, phase equilibria and phase diagrams can be calculated by the minimization of the Gibbs energy of all the phases considered. This model is useful for the research on inert anodes, because the calculations of the phase equilibria for systems involving copper in cryolitic bath (with

low contents of dissolved alumina) can be performed in different conditions of temperature, composition and pressure.

Experimental measurements were performed for the Cu-F, CuF<sub>2</sub>-NaF, CuF<sub>2</sub>-NaF-AlF<sub>3</sub> and Cu<sub>2</sub>O-NaF systems, owing to the discrepancies existing between the data available in the literature for copper fluorides. A commercial CuF<sub>2</sub> reactant that contains a substantial level of an hydroxyfluoride impurity was used. After a thermal treatment at 450°C, the CuF<sub>2</sub> reactant was found to contain 5 wt% CuO, which could not easily be removed.

Owing to difficulties with the handling of CuF<sub>2</sub>, closed crucibles were adapted from an existing design in order to perform Differential Scanning Calorimetry (DSC) measurements. Two inner liners, made of copper and platinum, were designed to study the fluorinated systems in reducing and neutral conditions, respectively. It was estimated that these crucibles allow to measure the temperatures of the phase transitions with an accuracy of  $\pm 10^\circ\text{C}$ .

Based on the present experimental results, some conclusions from the previous studies on the Cu-F system were reinterpreted. Firstly, the existence of an allotropic transformation of CuF<sub>2</sub> claimed by some authors was not observed in this work. Secondly, no evidence of stable crystalline CuF was found. The optimized thermodynamic model satisfactorily reproduces the experimental results for the Cu-F system.

Differential scanning calorimetry measurements were performed on a few targeted compositions in the CuF<sub>2</sub>-NaF and CuF<sub>2</sub>-NaF-AlF<sub>3</sub> systems. The thermodynamic model satisfactorily reproduced those measurements. However, the latter diverge from experimental data on the CuF<sub>2</sub>-NaF system from the literature.

The Cu<sub>2</sub>O-NaF system was studied experimentally for one NaF-rich composition. The temperatures of the measured phase transitions were in good agreement with those estimated by an approximated thermodynamic model. Therefore, the approximation in the liquid solution of CuF and Cu<sub>2</sub>O by LiF and Li<sub>2</sub>O, respectively, is reasonable.

When CuF<sub>2</sub> is studied in an inner liner of copper, a CuF-CuF<sub>2</sub> liquid solution is formed by reaction with the liner's wall, thus indicating the presence of Cu<sup>+</sup> in the liquid. This was confirmed by the presence of precipitated metallic copper in the residue after cooling the sample, according to the reaction  $2\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^0$ . However, no metallic copper was found in the residue recovered from the platinum liner, thus indicating that CuF is not formed in the liquid solution in neutral conditions.

For the binary and ternary systems studied,  $\text{Cu}^+$  is not favoured in the fluoride liquid solution, even when it is studied in an inner liner of copper. Similarly, the low stability of  $\text{Cu}^+$  is observed for pure fluorinated solids, such as  $\text{CuF(s)}$  and  $\text{Cu}_3\text{AlF}_6\text{(s)}$ . This conclusion is important for the development of inert anodes, by pointing out that  $\text{Na}^+$  and  $\text{Al}^{3+}$  do not favour  $\text{Cu}^+$  in a cryolitic bath with a low alumina content, even in the presence of solid copper.

## TABLE DES MATIÈRES

|   |       |
|---|-------|
| DÉDICACE .....  | III   |
| REMERCIEMENTS .....   | IV    |
| RÉSUMÉ .....  | V     |
| ABSTRACT.....   | VIII  |
| TABLE DES MATIÈRES .....  | XI    |
| LISTE DES TABLEAUX .....  | XV    |
| LISTE DES FIGURES .....   | XVII  |
| LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS .....  | XXIV  |
| LISTE DES ANNEXES .....   | XXVII |
| CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....  | 1     |
| CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE.....   | 9     |
| 2.1 Modélisation thermodynamique .....  | 9     |
| 2.1.1 Modèle Quasichimique Modifié avec l'Approximation des Quadruplets (MQMAQ) ..... | 9     |
| 2.1.2 « Compound Energy Formalism » (CEF) .....                                       | 11    |
| 2.2 Revue des sous-systèmes chimiques à l'étude.....                                  | 12    |
| 2.2.1 Système Cu-F.....   | 12    |
| 2.2.2 Système Cu-O .....  | 21    |
| 2.2.3 Système Cu-Na-Al-O-F.....   | 21    |
| 2.2.4 Système Cu-Fe-Ni-Al-O.....  | 24    |
| CHAPITRE 3 DÉMARCHE ET ORGANISATION DU MÉMOIRE .....                                  | 26    |
| CHAPITRE 4 DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE.....  | 28    |
| 4.1 Plan d'expérience.....  | 28    |
| 4.2 Description des techniques expérimentales.....                                    | 30    |



|  |   |    |
|--|---|----|
| 4.2.1  | Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....  | 30 |
| 4.2.2  | Diffraction aux rayons X (DRX) sur poudres .....    | 34 |
| 4.3  | Contraintes expérimentales .....                    | 36 |
| 4.4  | Validation de la méthode expérimentale .....        | 40 |
| CHAPITRE 5 ARTICLE 1: EXPERIMENTAL AND THERMODYNAMIC<br>ASSESSMENT OF THE FLUORIDE-RICH REGION OF THE CU-O-F SYSTEM..... |   | 43 |
| 5.1  | Introduction .....                                  | 45 |
| 5.2  | Experiments .....                                   | 46 |
| 5.2.1  | Sample .....  | 46 |
| 5.2.2  | Differential Scanning Calorimetry (DSC) .....       | 47 |
| 5.2.3  | Crucibles .....                                     | 48 |
| 5.2.4  | Residue Recovery and XRD analysis .....             | 52 |
| 5.2.5  | Scanning Electron Microscopy (SEM) .....            | 52 |
| 5.3  | Thermodynamic Modeling .....                        | 53 |
| 5.3.1  | Thermodynamic data for the pure compounds .....     | 54 |
| 5.3.2  | Thermodynamic modeling of the liquid solution ..... | 57 |
| 5.3.3  | Optimization of the Cu-F system .....               | 58 |
| 5.3.4  | Optimization of the Cu-O system .....               | 60 |
| 5.3.5  | The Cu-O-F ternary system .....                     | 64 |
| 5.4  | Results and Discussion .....                        | 67 |
| 5.4.1  | The CuF <sub>2</sub> -Cu System .....               | 68 |
| 5.4.2  | The CuF <sub>2</sub> -Pt System .....               | 71 |
| 5.4.3  | Analysis of the Corrosion of the Ni Sealing .....   | 75 |
| 5.4.4  | Discussion .....                                    | 78 |
| 5.5  | Conclusions .....                                   | 79 |

|  |     |
|--|-----|
| Acknowledgements .....   | 80  |
| Appendix 1: Calibration curves of the Inconel crucible with a Cu or Pt inner liner ..... | 81  |
| Appendix 2 : Calculated $O_2$ potential in the Cu-O binary subsystem .....               | 82  |
| Appendix 3 : DSC measurements for the $CuF_2$ sample.....                                | 83  |
| Appendix 4: XRD diffractograms .....   | 84  |
| Appendix 5: Microstructures of the corrosion layer on the Ni sealing .....               | 85  |
| CHAPITRE 6 ÉVALUATION EXPÉRIMENTALE ET THERMODYNAMIQUE DU SYSTÈME CU-NA-AL-O-F .....     | 86  |
| 6.1 Système $CuF_2$ -NaF.....  | 87  |
| 6.1.1 Résultats des mesures de DSC.....  | 88  |
| 6.1.2 Résultats des analyses DRX .....   | 91  |
| 6.1.3 Évaluation thermodynamique .....   | 97  |
| 6.2 Système $CuF_2$ -NaF- $AlF_3$ .....  | 106 |
| 6.2.1 Résultats des mesures de DSC.....  | 106 |
| 6.2.2 Résultats des analyses DRX .....   | 110 |
| 6.2.3 Évaluation thermodynamique .....   | 112 |
| 6.3 Système $Cu_2O$ -NaF .....   | 119 |
| 6.3.1 Sous-système $Na_2O$ - $Cu_2O$ .....   | 119 |
| 6.3.2 Modèle thermodynamique prédictif et validation expérimentale .....                 | 121 |
| 6.4 Paramètres du modèle thermodynamique .....   | 125 |
| CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE .....   | 127 |
| 7.1 Impact des impuretés dans les systèmes binaires et ternaires .....                   | 127 |
| 7.2 Aspects pratiques pour le développement des anodes inertes .....                     | 129 |
| 7.2.1 Stabilité des fluorures de cuivre dans le bain cryolithique .....                  | 130 |
| 7.2.2 Applications du modèle thermodynamique .....                                       | 130 |

|            |   |     |
|------------|---|-----|
| 7.3        | Considérations économiques et environnementales d'un éventuel déploiement industriel des anodes inertes ..... | 133 |
| CHAPITRE 8 | CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS .....   | 138 |
|            | LISTE DE RÉFÉRENCES .....   | 143 |
|            | ANNEXES .....   | 151 |

## LISTE DES TABLEAUX

|  |    |
|--|----|
| Tableau 2.1: Données cristallographiques de différents fluorures de métaux de transition divalents .....   | 17 |
| Tableau 2.2: Classification de composés de la famille des weberites par types .....  | 22 |
| Tableau 4.1: Plan d'expérience (les compositions sont données en pourcentages molaires) .....  | 29 |
| Tableau 4.2: Considérations pour l'étude à haute température de systèmes chimiques impliquant le $\text{CuF}_2$ .....  | 36 |
| Table 5.1 : Comparison between the transition temperatures of two reference glasses measured by DSC for a Pt crucible (reference) and for the Inconel crucible (with a Cu or a Pt inner liner) .....   | 51 |
| Table 5.2 : Optimized thermodynamic properties of pure compounds .....   | 56 |
| Table 5.3 : Second-nearest-neighbour coordination numbers for the various quadruplets AB/XY .....  | 63 |
| Table 5.4 : Optimized model parameters for the two liquid solutions .....  | 64 |
| Table 5.5 : Estimated compositions by XRD analysis of the $\text{CuF}_2$ treated sample and of the residues of the DSC experiments .....   | 67 |
| Table 5.6 : Comparison of the onset temperatures measured in a Cu crucible and of the related phase transitions identified in this study (DSC experiments in a closed crucible) with those obtained by Wang [33] (DTA experiments in an open crucible) .....   | 71 |
| Table 5.7 : Comparison of the onset temperatures measured in a Pt crucible and of the related phase transitions identified in this study (DSC experiments in a closed crucible) with those obtained by Wang [33] (DTA experiments in open crucibles, two sets of experiments with crucibles of different dimensions) ..... | 74 |
| Table 5.8 : Onset temperatures of DSC measurements for the $\text{CuF}_2$ sample .....   | 83 |
| Tableau 6.1 : Compositions partielles des résidus des systèmes $\text{CuF}_2$ -NaF estimées par une analyse de DRX .....   | 92 |

|   |     |
|---|-----|
| Tableau 6.2 : Composition élémentaire de l'échantillon de $\text{CuF}_2\text{-NaF}$ comparée à celle des résidus en négligeant les impuretés oxydées ( $\text{CuO}$ et $\text{Cu}_2\text{O}$ ).....   | 94  |
| Tableau 6.3 : Composition élémentaire de l'échantillon de $\text{CuF}_2\text{-NaF}$ comparée à celles des résidus estimées en considérant l'hydrolyse partielle du $\text{NaCu}_3\text{F}_7$ .....  | 97  |
| Tableau 6.4 : Transitions de phases mesurées par DSC et calculées à partir du modèle thermodynamique optimisé pour les systèmes $\text{CuF}_2\text{-NaF-(Cu, Pt)}$ à 35% molaire $\text{NaF}$ .....   | 103 |
| Tableau 6.5 : Réactions univariantes calculées pour les systèmes $\text{CuF}_2\text{-NaF-(CuF, Cu}_2\text{O)}$ .....  | 105 |
| Tableau 6.6 : Transitions de phases mesurées par DSC et calculées à partir du modèle thermodynamique optimisé pour les systèmes $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3\text{-(Cu, Pt)}$ à 10 et 25% molaire de $\text{CuF}_2$ et un ratio cryolithique ( $\text{NaF/AlF}_3$ ) de 6.6..... | 117 |
| Tableau 6.7 : Réactions univariantes calculées du système ternaire $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$ .....  | 117 |
| Tableau 6.8 : Propriétés optimisées des composés purs.....  | 125 |
| Tableau 6.9 : Nombres de coordination des 2° plus proches voisins pour les différents quadruplets AB/XY différents des valeurs fixées par défaut pour la solution de sels fondus du système $\text{Cu-Na-Al-O-F}$ .....   | 126 |
| Tableau 6.10 : Paramètres de modèle optimisés pour la solution de sels fondus du système $\text{Cu-Na-Al-O-F}$ .....  | 126 |
| Tableau 7.1 : Potentiels de $\text{F}_2$ et de $\text{O}_2$ calculés à l'anode et à la cathode pour un $\text{CR} = 2.2$ (sans alumine dissoute).....   | 132 |

## LISTE DES FIGURES

|  |    |
|--|----|
| Figure 2.1: Microstructure après trempe d'un échantillon de $\text{CuF}_2$ chauffé à $1030^\circ\text{C}$ dans un tube de cuivre. Grossissement de 700X [31]. .....  | 15 |
| Figure 4.1: Schéma de l'organisation géométrique de l'ATD et de celle de la DSC [77]. .....  | 32 |
| Figure 4.2: Comparaison des méthodes d'analyse du signal de DSC pour une fusion. De gauche à droite : Détermination du solidus avec la méthode de la 1 <sup>re</sup> déviation visible de la ligne de base (en gris); Détermination du solidus avec la méthode des tangentes (en bleu); Détermination du liquidus avec la méthode des tangentes (en rouge). .....  | 34 |
| Figure 4.3: Séquence d'Ellingham des fluorures. ....   | 38 |
| Figure 4.4 : Cellule fermée pour étude DSC. À gauche : ① Creusets en inconel. ② Creusets internes en Cu (haut) ou en Pt. (bas) ③ Bouchons en Cu (haut) ou en Ni (bas). ④ Bagues en inconel. ⑤ Boulons en inconel. À droite : cellule oxydée après le chauffage à $1000^\circ\text{C}$ . .....  | 40 |
| Figure 4.5: Estimation de la pression interne de la cellule, pour un volume constant de $0.19\text{ cm}^3$ contenant 0.3 mg d'Ar et un échantillon de 100 mg de $\text{CuF}_2$ contaminé par un hydroxyfluorure ( $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{F}_3$ ) ou un hydrate ( $\text{CuF}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ). À gauche : Pression du système en fonction de la température et de l'impureté pour une contamination de 15% massique du $\text{CuF}_2$ . À droite : Pression du système en fonction de la teneur d'une impureté à $1000^\circ\text{C}$ . .... | 42 |
| Figure 5.1: Sketch of the five pieces crucible adapted from the original design of Beneš et al. [85] and used for the DSC measurements. The sets for the $\text{CuF}_2$ -Cu and $\text{CuF}_2$ -Pt systems are both presented. ....  | 50 |
| Figure 5.2: Calculated Cu-F phase diagram between Cu and $\text{CuF}_2$ , temperature versus mole fraction of fluorine. The model is valid up to $1300^\circ\text{C}$ . ○ $\text{CuF}_2$ treated sample with F/Cu molar ratio = 1.87. ◇ $\text{CuF}_2$ -Cu system residue with F/Cu molar ratio = 1.40. ▲ $\text{CuF}_2$ -Cu system residue with F/Cu molar ratio = 1.21 measured by Ehlert and Wang [33, 34]. The three empty symbols were obtained from projections of ternary compositions shown in Figure 5.6 as the corresponding filled symbols. ....  | 60 |
| Figure 5.3: Calculated Cu-O phase diagram between Cu and CuO, temperature versus mole fraction of oxygen. The model is valid up to $1300^\circ\text{C}$ . ◇ ○ Taskinen [95]. ▼ ▲ Kayahara et al. [96].   |    |

\* × Kuxmann and Kurre [97]. • Osterwald [98]. ▲ Ricket et al. [99, 100]. + Heyn [101].  
 ○ Kemori et al. [102]. ▣ Sadat-Darbandi [103]. + Gerlach et al. [104] ● Roberts and Smyth  
 [105]. △ Kosenko and Emel'chenko [106]. Isopotential curves of  $O_2(g)$  in the gas phase in  
 equilibrium with the system are calculated between  $10^{-5}$  and  $10^2$  atm. The dashed line  
 represents the closed miscibility gap obtained with the alternative modeling approach with a  
 single and continuous solution to represent the liquid phase between Cu and CuO. .... 62

Figure 5.4: Calculated liquidus projection of the molten oxyfluoride and liquid metal solutions  
 between 740°C and 1300°C: univariant lines are bold and black, isotherms are in color (blue =  
 the coldest, red = the hottest). The binary phase diagrams Cu-F and Cu-O are calculated  
 between 650°C and 1300°C for compositions between Cu and  $CuF_2$  or CuO. The two  
 identified ternary invariant points correspond to phase transitions measured by DSC (see  
 Section 5.4) and were favoured in our thermodynamic optimization. .... 65

Figure 5.5: Calculated isothermal section of the Cu-O-F ternary system at 960°C and 1 atm. Above:  
 Isopotential of  $F_2(g)$  in equilibrium with the system calculated between  $10^{-15.7}$  and  $10^{-13}$  atm.  
 Below: Isopotential of  $O_2(g)$  in equilibrium with the system calculated between  $10^{-8}$  and 10  
 atm. The grey area inside the Gibbs triangle shows the displayed molten oxyfluoride region  
 in the Cu-O-F system. .... 66

Figure 5.6: Isothermal section at 1000°C of the fluoride-rich region of the Cu-O-F ternary system  
 calculated with the optimized thermodynamic model. The grey area inside the Gibbs triangle  
 shows the displayed fluoride-rich region in the Cu-O-F system. ● Composition of the  $CuF_2$   
 sample after the thermal treatment:  $(CuF_2)_{0.936}(CuO)_{0.064}$  (which corresponds to 5 wt% CuO).  
 The black line over the symbol is the error bar. ♦ Composition of the residue of the  $CuF_2$ -Cu  
 system after the DSC experiments. The polygon around the symbol corresponds to the error  
 bars. ■ Composition of the residue of the  $CuF_2$ -Pt system after the DSC experiments. The  
 black line over the symbol is the error bar. ▲ Composition of the residue of the  $CuF_2$ -Cu  
 system after the DTA experiments by Ehlert and Wang [33, 34]. ○ ♦ ▲ See caption of Figure  
 5.2. .... 68

Figure 5.7: Images of the surface of the residue of the  $CuF_2$ -Cu system. Left: photo taken through  
 an ocular magnifying glass. Right: image taken from an optical microscope. The darker zone

in the images corresponds to the  $\text{CuF}_2$  matrix. ① Cu skin in the form of a leaf. ② Cu cubic particle..... 69

Figure 5.8: Left: Image obtained by SEM of the inhomogeneous corrosion layer on the surface of the Ni sealing. The squares refer to the four areas presented in Appendix 5. + Series of linear EDX analyses taken on the surface of the sample ( $\sim 1 \mu\text{m}$  thick) between the edge and the center of the sealing. Right: Relative percentages of the atomic species detected (Ni, Cu, O and F) as a function of the distance from the edge of the Ni sealing. .... 76

Figure 5.9: Left:  $\text{CuF}_2$ -Cu system. – Thermograms (above): Heating and cooling rates of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Maximum temperature increases from run to run. Only the selected onset temperatures are indicated. – Phase diagram (below): Calculated from the thermodynamic model. The origin of the vertical axis corresponds to the sample composition estimated by XRD. The system gets richer in Cu downward the vertical axis. The colored arrows indicate a possible composition shift over the three DSC runs caused by the progression of Reaction 5-7 ( $\text{CuO}(\text{s}) + \text{Cu}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ ) and assuming a decreasing rate of reaction between each run. Right:  $\text{CuF}_2$ -Pt system. – Thermograms (above): Heating and cooling rates of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$  for the 3<sup>rd</sup> run). Heat flow axis is magnified for the first peak upon heating in the 3<sup>rd</sup> (23X) and 4<sup>th</sup> (14X) runs and for the last peak upon cooling in the 3<sup>rd</sup> run (8X), in the corresponding boxes. Only the selected onset temperatures are indicated – Phase diagram (below): Calculated from the thermodynamic model. The origin of the vertical axis corresponds to the sample composition estimated by XRD. The system gets poorer in O downward the vertical axis. The colored arrows indicate a possible composition shift over the four DSC runs caused by the progression of Reaction 5-8 ( $2\text{CuO}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ ) followed by the oxidation of the Ni sealing, assuming a decreasing rate of reaction between each run. .... 77

Figure 5.10: Comparison of DSC signals for a silico-aluminate glass heated in a Pt crucible (reference) or in the Inconel-Cu crucible. .... 81

Figure 5.11: Comparison of the DSC signals for a gehlenite glass heated in a Pt crucible (reference) or in the Inconel-Pt crucible. The filled circles in both curves indicate the First Visible Onset (FVO). The difference between the first visible onset temperatures is  $-8^\circ\text{C}$ , and the difference between the onset temperatures (determined with the tangent method) is  $-16^\circ\text{C}$ . .... 81



- Figure 5.12: Calculated  $O_2$  isotherms in the Cu-O binary subsystem,  $O_2$  potential versus mole fraction of oxygen. Calculated isotherms are compared with experimental data from Taskinen et al. [94, 95]..... 82
- Figure 5.13: From bottom to top: The XRD analysis of the  $CuF_2$  reactant revealed the presence of a copper hydroxyfluoride phase ( $Cu_2(OH)F_3$ ). The diffraction peaks are broad, indicating smaller crystal sizes. After a thermal treatment at  $450^\circ C$  during four hours, the hydroxyfluoride phase disappears and a few percents of  $CuO$  are formed. The peak width is narrower, which is a sign of the crystal growth during the treatment. The curves in the signal between 15 and 25 degrees for these two diffractograms (before and after the thermal treatment) are due to the plastic dome over the sample that prevents water absorption. After the DSC measurements, the residues were recovered and analyzed. For both the  $CuF_2$ -Pt and  $CuF_2$ -Cu systems, the residues were contaminated with  $Cu_2O$  and no trace of  $CuO$  was detected. The presence of copper fluoride hydrate ( $CuF_2(H_2O)_2$ ) in both residues was due to the slightly hygroscopic character of  $CuF_2$ , which was manipulated under ambient conditions during its recovery. Finally, the presence of crystallized Cu in the residue for the  $CuF_2$ -Cu system is clearly shown with strong peaks which are not observed in the other diffractograms. .... 84
- Figure 5.14: Area 1 of the SEM analysis near the center of the Ni sealing (Figure 5.7). “Spectre” 1:  $NiO$ . “Spectre” 2 & 3:  $NiF_2+Ni$  with  $NiO$  traces. .... 85
- Figure 5.15: Area 2 of the SEM analysis near the center of the Ni sealing (Figure 5.7). “Spectre” 1:  $NiF_2$  (major phase),  $Ni-Cu$  alloy+ $NiO+Ni$  (minor phases). “Spectre” 2:  $NiF_2+NiO$ . ..... 85
- Figure 5.16: Area 3 of the SEM analysis at about 1 mm from the center of the Ni sealing (Figure 5.7). “Spectre” 1:  $Ni-Cu$  alloy. “Spectre” 2:  $Ni+NiF_2$  and traces of  $Ni-Cu$  alloy. “Spectre” 3:  $NiF_2+Ni-Cu$  alloy (traces). “Spectre” 4:  $Ni-Cu$  alloy+ $NiO$  (traces)..... 85
- Figure 5.17: Area 5 (broad region) near the center of the Ni sealing (Figure 5.7). Average composition of the entire region:  $NiF_2+NiO$  (major phases),  $Ni-Cu$  alloy (minor phase),  $Fe+Ti+C$  (traces)..... 85
- Figure 6.1 : • Échantillons testés dans le système  $CuF_2-NaF-AlF_3$ : Les espèces soulignées adjacentes indiquent la nature du creuset en contact avec l'échantillon. • Composés intermédiaires des joints binaires  $CuF_2-NaF$  et  $NaF-AlF_3$ ..... 87

- Figure 6.2 : Thermogrammes pour le système  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  dans un creuset interne de Cu (3 cycles du haut) et un creuset interne de Pt (2 cycles du bas). Les lignes verticales bleues indiquent le point d'inflexion dans la courbe de refroidissement qui correspond au solidus (température de l'eutectique) identifié sur la courbe de chauffage. .... 89
- Figure 6.3 : Diffractogrammes pour le système  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  dans une cellule avec un creuset interne de Cu (en haut) ou de Pt (en bas). La position en angle  $2\theta$  des pics indexés pour chacune des phases cristallines détectées est indiquée par les lignes verticales. Les pics non identifiés par une ligne verticale correspondent à des positions non indexées. .... 91
- Figure 6.4 : Triangle de Gibbs du système ternaire Cu-Na-F :  $\blacktriangle$  Échantillon étudié du système binaire  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$ .  $\blacktriangledown$  Composition des phases indexées des résidus des systèmes  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$ - (Cu,Pt).  $\bullet$  Composés intermédiaires du joint binaire  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$ ..... 95
- Figure 6.5 : Diagramme de phases du système  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  calculé à partir du « Modèle 1 », température en fonction de la fraction molaire de NaF.  $\bullet$  Kozak et al. [48]. .... 99
- Figure 6.6 : Diagramme de phases du système  $(\text{CuF}_2)_{0.936}(\text{CuO})_{0.064}\text{-NaF}$  en équilibre avec le Cu(s) calculé à partir du « Modèle 2 » (trait noir), température en fonction de la fraction molaire de NaF. Le trait rouge correspond au diagramme de phases calculé à partir du « Modèle 1 ».  $\blacklozenge$  Décomposition péritectoïde du  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  (ce travail).  $\color{red}\blacklozenge$  Solidus et liquidus mesurés par DSC pour le système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-Cu}$  (ce travail).  $\circ$  Calculé à partir des données de Kozak et al. [48]. .... 101
- Figure 6.7 : Diagramme de phases du système  $(\text{CuF}_2)_{0.936}(\text{CuO})_{0.064}\text{-NaF}$  calculé à partir du « Modèle 2 » (trait noir), température en fonction de la fraction molaire de NaF. Le trait bleu correspond au diagramme de phases calculé à partir du « Modèle 1 ».  $\blacklozenge$  Décomposition péritectoïde du  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  (ce travail).  $\color{blue}\blacklozenge$  Solidus et liquidus mesurés par DSC pour le système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-Pt}$  (ce travail).  $\circ$  Calculé à partir des données de Kozak et al. [48]. .... 102
- Figure 6.8 : Diagramme de phases du système  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  calculé à partir du « Modèle 2 », température en fonction de la fraction molaire de NaF (Notez l'absence de  $\text{Cu}_x\text{O}$ ). La décomposition péritectique  $\text{L} + \text{NaF(s)} \rightarrow \text{Na}_2\text{CuF}_4\text{(s)}$  a lieu lors d'un refroidissement, mais n'est pas visible sur le diagramme de phase, car la région d'équilibre  $\text{L} + \text{Na}_2\text{CuF}_4\text{(s)}$  est très étroite. .... 103

|  |     |
|--|-----|
| Figure 6.9 : Enthalpie de mélange pour les liquides $\text{MgF}_2\text{-NaF}$ (en bleu) et $\text{CuF}_2\text{-NaF}$ (en rouge),<br>enthalpie de mélange en fonction de la fraction molaire de NaF. ....   | 104 |
| Figure 6.10 : Projection du liquidus du système $\text{CuF}_2\text{-NaF-CuF}$ . ....   | 105 |
| Figure 6.11 : Projection du liquidus du système $\text{CuF}_2\text{-NaF-Cu}_2\text{O}$ . ....  | 105 |
| Figure 6.12 : Thermogrammes des 2 <sup>e</sup> cycles obtenus pour le système $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$ (les trois<br>thermogrammes du haut) et pour le système $\text{NaF-AlF}_3$ (le thermogramme du bas). ....  | 107 |
| Figure 6.13 : Diffractogrammes obtenus par DRX pour le système $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$ dans une cellule<br>avec un creuset interne de Cu (en haut) ou de Pt (deux diffractogrammes du bas). La position<br>en angle $2\theta$ des pics pour chacune des phases cristallines détectées est indiquée par les lignes<br>verticales. ....  | 112 |
| Figure 6.14 : Diagramme calculé de la section isoplèthe $(\text{NaF})_{0.868}(\text{AlF}_3)_{0.132}\text{-(CuF}_2)_{0.936}(\text{CuO})_{0.064}$<br>en équilibre avec le Cu(s), température en fonction de la fraction molaire de<br>$(\text{CuF}_2)_{0.936}(\text{CuO})_{0.064}$ . • Mesures de DSC effectuées sur le système $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3\text{-Cu}$ (ce<br>travail). ....  | 115 |
| Figure 6.15 : Diagramme calculé de la section isoplèthe $(\text{NaF})_{0.868}(\text{AlF}_3)_{0.132}\text{-(CuF}_2)_{0.936}(\text{CuO})_{0.064}$ ,<br>température en fonction de la fraction molaire de $(\text{CuF}_2)_{0.936}(\text{CuO})_{0.064}$ . • Mesures de DSC<br>effectuées sur le système $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3\text{-Pt}$ (ce travail). ....   | 116 |
| Figure 6.16 : Projection du liquidus de la solution de fluorures fondus du système ternaire $\text{CuF}_2\text{-}$<br>$\text{NaF-AlF}_3$ entre 571 et 2248°C : les lignes univariantes sont noires et grasses, les isothermes<br>sont en couleur (bleu = froid, rouge = chaud). La droite noire correspond à la section isoplèthe<br>entre le composé fictif $(\text{NaF})_{0.868}(\text{AlF}_3)_{0.132}$ (CR=6.6) et le $\text{CuF}_2$ . • Compositions étudiées<br>expérimentalement et présentées dans la Section 6.2. .... | 118 |
| Figure 6.17: Diagramme de phases calculé du système $\text{Na}_2\text{O-Cu}_2\text{O}$ en équilibre avec le Cu(s),<br>température en fonction de la fraction massique de $\text{Cu}_2\text{O}$ . ■ Mesures d'ATD de Coursol et al.<br>[115]. ♦ Analyse WDS de Coursol et al. ....  | 120 |
| Figure 6.18: Diagramme de phases calculé du système $\text{NaF-Cu}_2\text{O}$ , température en fonction de la<br>fraction molaire de $\text{Cu}_2\text{O}$ . • Mesures de DSC effectuées dans ce travail (Figure 6.19). ....   | 122 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure 6.19: Thermogrammes des 2 <sup>e</sup> cycles de DSC effectués sur le système NaF-Cu <sub>2</sub> O-Pt, avec 4% molaire de Cu <sub>2</sub> O. ....  | 123 |
| Figure 6.20 : Diffractogrammes pour le système NaF-Cu <sub>2</sub> O dans un creuset interne de platine (en noir) et le réactif de NaF pur (en rouge). ....  | 124 |
| Figure 7.1 : Photographie au microscope optique de la région exposée des bouchons de Ni aux vapeurs. Le diamètre des sections circulaires est de 3.25 mm. À gauche : Système CuF <sub>2</sub> -Pt. Au centre : Système CuF <sub>2</sub> -NaF-Pt. À droite : Système CuF <sub>2</sub> -NaF-AlF <sub>3</sub> -Pt avec 25% molaire de CuF <sub>2</sub> . .... | 128 |
| Figure 7.2 : Distribution des différents états d'oxydation du cuivre en fonction des potentiels de F <sub>2</sub> (graphique du haut) et de O <sub>2</sub> (graphique du bas) dans un bain électrolytique sans alumine dissoute, à un ratio cryolithique molaire NaF/AlF <sub>3</sub> de 2.2 et une teneur en Cu de 0.1% molaire. ....                     | 131 |
| Figure 7.3 : Ratio $p(\text{HF})^2/p(\text{H}_2\text{O})$ en fonction de la teneur molaire en Cu <sub>2</sub> O le long du joint réciproque CuF <sub>2</sub> -Cu <sub>2</sub> O. ....  | 133 |
| Figure 7.4 : Répartition des sources énergétiques primaires pour l'électrolyse de l'aluminium depuis 1998 selon les données de l'« International Aluminium Institute » [117]. ....   | 135 |

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

|                     |  |
|---------------------|--|
| ATD                 | Analyse Thermique Différentielle   |
| ATG                 | Analyse ThermoGravimétrique  |
| CALPHAD             | <i>CAL</i> culat <i>ion of PH</i> ase Diagram  |
| CEF                 | <i>Compound Energy Formalism</i>   |
| CEMHTI              | Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (Orléans, FR)                          |
| CERMET              | <i>CER</i> amic and <i>MET</i> al composite  |
| CNRS                | Centre National de la Recherche Scientifique (France)  |
| $C_p$               | Capacité calorifique à pression constante (J/mol/K)  |
| $\Delta C_p$        | Variation de la capacité calorifique à pression constante (J/mol/K)  |
| $C_v$               | Capacité calorifique à volume constant (J/mol/K)   |
| CR                  | <i>Cryolite Ratio</i> (Français : Ratio Cryolithique)  |
| CRCT                | Centre de Recherche en Calcul Thermochimique / <i>Center for Research in Computational Thermochemistry</i> |
| CRSNG               | Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie   |
| d                   | Distance entre deux plans d'atomes parallèles dans un réseau cristallin (m)                                |
| DRX                 | Diffraction aux Rayons X   |
| DSC                 | <i>Differential Scanning Calorimetry</i>   |
| DTA                 | <i>Differential Thermal Analysis</i>   |
| $\zeta_{i/j}$       | Ratio entre les 1 <sup>ers</sup> et 2 <sup>es</sup> plus proches voisins entre les espèces i et j          |
| $\Delta G$          | Variation d'énergie de Gibbs molaire (J/mol)   |
| $\Delta g_{AB}$     | Variation d'énergie de Gibbs molaire de la réaction quasichimique (J/mol)                                  |
| $\Delta g_{AB/X_2}$ | Variation d'énergie de Gibbs molaire de la réaction quasichimique à anion commun (J/mol)                   |

|                         |   |
|-------------------------|---|
| $\Delta g_{AB/XY}$      | Variation d'énergie de Gibbs molaire de la réaction quasichimique réciproque (J/mol)      |
| $\Delta g_{A_2/XY}$     | Variation d'énergie de Gibbs molaire de la réaction quasichimique à cation commun (J/mol) |
| $\Delta H^\circ_r$      | Variation standard d'enthalpie molaire de réaction (J/mol)                                |
| $\Delta H^\circ_f$      | Variation standard d'enthalpie molaire de formation (J/mol)                               |
| $\Delta H^\circ_{298K}$ | Variation d'enthalpie molaire standard à une température de 298 Kelvin (J/mol)            |
| HAP                     | Hydrocarbure Aromatique Polycyclique  |
| $k_B$                   | Constante de Boltzmann ( $1.38 \cdot 10^{-23}$ J/mol)                                     |
| K                       | Constante d'équilibre de réaction   |
| $\lambda$               | Longueur d'onde (m)   |
| MEB                     | Microscopie Électronique à Balayage   |
| MQM                     | Modèle Quasichimique Modifié  |
| MQMAQ                   | Modèle Quasichimique Modifié avec l'Approximation des Quadruplets                         |
| MQMQA                   | <i>Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation</i>                       |
| N                       | Nombre d'atomes   |
| $N_A$                   | Nombre d'Avogadro ( $6.022 \cdot 10^{23}$ )   |
| $p_i$                   | Pression partielle de l'espèce gazeuse i  |
| R                       | Constante des gaz parfaits (8.31451 J/mol/K)  |
| $R_i$                   | Rayon ionique de l'espèce i (Å, $10^{-10}$ m)   |
| $S^\circ_f$             | Entropie standard molaire de formation (J/mol/K)  |
| $S^\circ_{298K}$        | Entropie standard molaire à une température de 298 Kelvin (J/mol/K)                       |
| SEM                     | <i>Scanning Electron Microscopy</i>   |
| SGPS                    | <i>Scientific Group thermodata europe Pure Substance database</i>                         |
| SGTE                    | <i>Scientific Group Thermodata Europe</i>   |

|               |  |
|---------------|--|
| T             | Température (°C ou K)  |
| $\theta$      | Angle incident (degré)   |
| U             | Énergie interne (J)  |
| VLAB          | <i>Virtual LABoratory for the aluminum industry</i>                                  |
| $W_x$         | Travail électrique fourni à la cellule d'électrolyse pour une technologie x.         |
| $x(i)$        | Fraction molaire de l'espèce i ( $\text{mol}_i/\text{mol}_{\text{totales}}$ )        |
| $X(i)$        | Fraction massique de l'espèce i ( $\text{g}_i/\text{g}_{\text{totales}}$ )           |
| XRD           | <i>X-Ray Diffraction</i>   |
| $Z_{AB/XY}^i$ | Nombre de coordination (2 <sup>e</sup> voisin) de l'espèce i dans le quadruplet ABXY |

## LISTE DES ANNEXES

|  |     |
|--|-----|
| ANNEXE A – CARACTÉRISATION DE L’HYGROSCOPIE DU $\text{CuF}_2$ .....                        | 151 |
| ANNEXE B – ÉVALUATION THERMODYNAMIQUE DE LA PHASE GAZEUSE DU<br>SYSTÈME BINAIRE Cu-F ..... | 153 |
| ANNEXE C – RÉSULTATS DES MESURES DE DSC .....  | 162 |
| ANNEXE D – SOLUTIONS SOLIDES .....   | 164 |



## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

L'industrie de l'aluminium, comme plusieurs autres secteurs de l'économie, est aujourd'hui confrontée aux défis de la crise environnementale mondiale. À sa défense, l'aluminium possède certains atouts en comparaison aux autres métaux dits de « commodité ». Par exemple, les gisements connus et économiquement exploitables de bauxite, le minerai servant à produire l'aluminium, sont plus abondants par rapport à ceux du cuivre, du nickel ou même du fer, faisant de l'aluminium une meilleure option dans une perspective d'épuisement des ressources non renouvelables. Également, c'est un métal facilement recyclable et dont les mécanismes de collecte ont fait leurs preuves (consigne, collecte et tri). La faible masse volumique de l'aluminium en fait également un métal ayant un moindre impact environnemental pour les étapes de transport et de manutention. De plus, l'utilisation d'aluminium dans le secteur du transport (automobile, aviation, etc.) permet de réduire la consommation en carburant du véhicule [1]. Finalement, la haute conductivité électrique de l'aluminium et sa grande résistance mécanique en font un matériau de choix pour plusieurs applications de transport de l'énergie électrique.

L'industrie de l'aluminium a significativement amélioré son bilan environnemental au cours des dernières décennies à différentes étapes du procédé. Le passage de la technologie des anodes dites « Söderberg » vers celle des anodes dites « précuites », le contrôle des effets d'anodes pour réduire les émissions gazeuses de  $\text{CF}_4$  et de  $\text{C}_2\text{F}_6$  et les systèmes d'épurateurs à sec pour réduire les émissions de gaz fluorés sont quelques exemples d'avancées technologiques ayant des bénéfices environnementaux. Par contre, la valorisation des résidus de bauxite, la gestion de la brasque et les émissions de gaz à effets de serre demeurent des enjeux qui ne sont pas résolus. L'ampleur de ces enjeux environnementaux et les réglementations de plus en plus strictes imposées par les gouvernements poussent l'industrie à accentuer ses efforts de recherche et développement en particulier au niveau des processus qui ont les plus grands impacts. Les solutions proposées se heurtent cependant à des limitations techniques nécessitant parfois l'appui de la recherche scientifique fondamentale.

La présente recherche s'inscrit dans le contexte des efforts de réduction des émissions de gaz à effet de serre lors de la production d'aluminium primaire selon le procédé Hall-Héroult. Ce procédé permet de réduire l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en aluminium dans un procédé électrochimique fournissant un travail électrique. Ce dernier est fourni à la cellule d'électrolyse par l'intermédiaire d'électrodes en

carbone, l'anode et la cathode. L'anode, l'électrode positive, est responsable des émissions de gaz à effet de serre, puisque c'est à l'interface de cette électrode où la demi-réaction d'oxydation s'effectue. Actuellement, la technologie la plus largement répandue dans l'industrie est celle des anodes précuites. Puisque ces dernières sont principalement constituées de carbone, leur oxydation entraîne l'émission de  $\text{CO}_2$ , un gaz à effet de serre. En moyenne, 1.7 tonne de  $\text{CO}_2$  est émise pour chaque tonne d'aluminium produite, en grande majorité en raison de l'utilisation d'anodes de carbones [2]. De 30 à 40% des émissions totales de  $\text{CO}_2$  de l'industrie de l'aluminium sont dues à la production primaire d'aluminium par le procédé Hall-Héroult [3]. Du  $\text{CO}$ , du  $\text{CF}_4$ , du  $\text{C}_2\text{F}_6$  et des HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) sont également émis [4]. Bien que leur proportion soit inférieure, le  $\text{CF}_4$  et le  $\text{C}_2\text{F}_6$  formés lors de l'effet d'anode ont des potentiels de réchauffement global supérieurs de trois ordres de grandeur à celui du  $\text{CO}_2$  [5]. De plus, l'industrie fait face à une dégradation progressive de la qualité des coques pétrochimiques, le constituant principal des anodes précuites, en raison de la hausse de la demande mondiale pour ce produit issu des raffineries de pétrole. En outre, le pétrole brut contient de plus en plus de fractions lourdes, qui ont tendance à produire des coques à plus forte teneur en soufre et en contaminants métalliques (nickel et vanadium) qui détériorent les propriétés des anodes : le dégazage du soufre au cours de la cuisson de l'anode augmente sa porosité, tandis que le nickel et le vanadium catalysent la réaction d'oxydation à l'air de l'anode lors de l'électrolyse. La teneur en soufre du coke est aussi reliée aux émissions de  $\text{SO}_2$  lors de l'électrolyse [6]. Le  $\text{SO}_2$  est connu comme étant un gaz provoquant des effets néfastes sur l'environnement (pluies acides) et sur la santé humaine (maladies respiratoires). Bien que la technologie des anodes précuites ait permis de révolutionner la production industrielle d'aluminium et d'améliorer les enjeux liés à l'environnement, la santé et la sécurité, son remplacement éventuel compte parmi les efforts de l'industrie pour l'amélioration de son empreinte écologique.

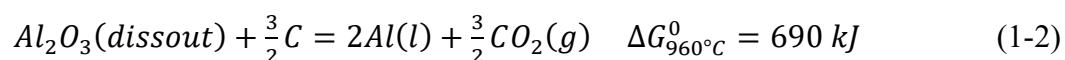
Le remplacement des anodes de carbone pour une technologie « verte » n'est pas simple. L'idée d'une anode ne se consommant pas, dite « anode inerte », remonte à aussi loin que l'invention du procédé Hall-Héroult, en 1886 [7]. Dès 1889, Charles Martin Hall propose une anode inerte de cuivre. La recherche s'est poursuivie sans grand succès à la fin des années 1930 avec la proposition d'une anode en céramique. Les efforts de recherche industriels et universitaires se sont accélérés au cours des années 1980, notamment avec la technologie brevetée d'Alcoa d'une anode cermet à base de ferrite de nickel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) [8], qui est ciblée par la présente étude [3]. Bien que de

nombreux progrès aient été réalisés dans le développement de la technologie des anodes inertes, de nombreuses difficultés freinent son essor à l'échelle industrielle. Les motivations derrière ces efforts sont les avantages potentiels de nature environnementale, certes, mais également ceux de nature économique et opérationnelle (réduction de la fréquence des changements d'anode, élimination des opérations de cuisson et d'élaboration des anodes).

Environnementalement, l'anode inerte se distingue fondamentalement de son équivalent carboné du fait qu'elle émet de l'oxygène plutôt que du CO<sub>2</sub> selon la réaction suivante :



Bien que l'élimination des émissions de CO<sub>2</sub> inhérentes aux technologies d'électrolyse avec des anodes de carbone soit séduisante au premier abord, l'analyse d'impact environnemental global d'une telle technologie est subtile et requiert quelques précautions. Afin d'illustrer que l'ampleur des gains environnementaux de cette technologie est conditionnelle à certains facteurs, il importe de comparer la Réaction 1-1 à celle de la réduction de l'alumine dans une cellule opérant avec des anodes précurtes :



Pour avancer vers la droite, la Réaction 1-1 est fondamentalement moins rentable énergétiquement que la réaction 1-2. Cela implique que pour réduire l'alumine, le travail électrique à fournir à une cellule opérant avec des anodes inertes est supérieur à celui devant être fourni à une même cellule opérant avec des anodes de carbone. Cela est dû à l'oxydation exothermique du carbone des anodes précurtes selon la Réaction 1-2. Conséquemment, la cellule d'électrolyse opérant avec des anodes inertes est en déficit thermique si on estime que les pertes thermiques équivalent à celles du procédé actuel, car l'énergie intrinsèque du carbone ne participe pas à la réaction. Ainsi, pour un procédé d'électrolyse de l'aluminium avec des anodes inertes, la différence de potentiel de la cellule doit être supérieure à température d'opération égale, aux dépens de la consommation énergétique [4]. Ce problème constitue des défis de conception et d'opération qui doivent être relevés pour permettre le déploiement industriel des anodes inertes [9].

En termes opérationnels, la technologie des anodes inertes permettrait une augmentation significative de la durée de vie des anodes d'un facteur 25 à 30, ce qui en assurerait la rentabilité économique. La production d'anodes serait alors réduite par rapport à la production actuelle. Même

si l'impact environnemental inhérent à la production d'anodes inertes est présentement inconnu, il est possible d'affirmer réalistement que l'impact global de cette étape du procédé sera réduit. Cette augmentation de la durée de vie s'accompagne d'une diminution de la fréquence des changements d'anode, ce qui stabilise la cuve d'électrolyse en plus de diminuer les émissions de substances fluorées et de poussières. Autre avantage, l'effet d'anode ne serait plus observé, étant donné qu'aucun carbone ne serait plus disponible à l'anode pour former un film isolant de  $\text{CF}_4$  ou de  $\text{C}_2\text{F}_6$ . On élimine également le besoin de redresser périodiquement les anodes [4]. On peut finalement s'attendre à une qualité d'anode plus constante que celle des anodes de carbone.

Pour pouvoir se déployer, la technologie des anodes inertes doit rencontrer un certain nombre de critères de performance et de réglementations [10] :

- Taux d'érosion inférieur à 10 mm/année;
- Densité de courant de 0.8 A/cm<sup>2</sup> avec une polarisation inférieure à 0.5V;
- Chute de potentiel dans l'anode équivalente ou inférieure aux anodes de carbones (c.-à-d. doivent avoir une bonne conductivité électrique);
- Raccordement électrique aux connecteurs simple et stable;
- Mécaniquement robuste : supporte les vibrations, les chocs thermiques et est stable jusqu'à 1100°C;
- Résiste à l'oxydation à 1000°C à un potentiel d'oxygène d'environ 1 atm;
- Ne pas dégrader la qualité du métal (c.-à-d. dissolution minimale dans le bain électrolytique);
- Être exempt de Be, de Cr, d'éléments radioactifs ou autres matériaux dangereux pour la santé et l'environnement.

Les matériaux de type cermet, un hybride entre des matériaux céramiques et métalliques, sont étudiés depuis plus de 30 ans comme étant des matériaux ayant un fort potentiel pour servir d'anode inerte. En particulier, beaucoup d'efforts de recherche se sont concentrés sur des cermets composés de ferrite de nickel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), d'oxyde de Ni ( $\text{NiO}$ ) et de Cu (ou d'alliages de cuivre) en proportions variées. Les avantages de ces composites sont nombreux : le  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  est un oxyde de structure cristalline de type spinelle, laquelle permet un grand nombre de substitutions sur ses sous-

réseaux cristallins, en modifiant ainsi ses propriétés. Il est alors possible d'améliorer la stabilité de l'anode dans le bain cryolithique à haute température et d'obtenir une certaine conductivité électrique. L'ajout de NiO permet d'améliorer la résistance à la corrosion du matériau. Finalement, le Cu augmente la conductivité électrique de l'anode et sa résistance aux gradients de température [11].

Comme le cuivre ou ses alliages sont responsables pour la plus grande partie du transport du courant dans l'anode, la stabilité de ce métal en condition d'électrolyse est primordiale. Les études portant sur les anodes inertes métalliques, notamment les alliages Cu-Ni et Cu-Al, sont donc d'un grand intérêt pour comprendre les mécanismes de corrosion du Cu en électrolyse. Concernant les alliages Cu-Ni, Cassayre et al. [12] ont étudié leur oxydation électrochimique dans un bain avec ou sans alumine. Dans le cas des bains sans alumine, le nickel se dissout de manière préférentielle, causant un appauvrissement en nickel de l'alliage Cu-Ni. Dans un bain contenant de l'alumine, une couche de NiO est d'abord observée à faible potentiel électrochimique, suivi d'une oxydation homogène de l'alliage et du détachement de la couche oxydée en augmentant le potentiel. Ces résultats indiquent que les phases métalliques ne sont pas viables lorsqu'exposées au bain cryolithique en condition d'électrolyse, laquelle conclusion est d'un grand intérêt pour les anodes de type cermet composées d'une phase métallique de Cu pur ou allié.

Concernant les anodes métalliques de type Cu-Al, l'aluminium de l'alliage s'oxyde préférentiellement au contact du bain cryolithique en formant un film d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) protecteur à l'interface anode-bain. Cette couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est toutefois soluble dans le bain, causant une rupture du film protecteur. Pour pallier à cette difficulté, Hryn et Pellin [13] ont proposé une anode dynamique formée d'un alliage de Cu-Al en coupole, contenant un mélange de sels fondus avec une certaine teneur en aluminium dissous. Ce design permet de régénérer la couche protectrice d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  de l'anode en service par migration de l'Al dans la paroi de l'anode métallique. Un apport continu en Al fondu dans la coupole est alors nécessaire pour compenser la dissolution constante du film protecteur d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  à l'interface anodique.

La problématique fondamentale liée à l'essor de la technologie des anodes inertes est que, malgré plusieurs années de recherche industrielle hautement concurrentielle et confidentielle, ces dernières n'atteignent toujours pas une durée de vie en service économiquement rentable. À son stade de développement actuel, il ne s'agit pas d'une innovation technologique durable, mais plutôt d'une

innovation supportable dans les sphères écologiques et sociales. Afin d'en arriver à une technologie durable, plusieurs enjeux doivent être pris en compte, autant en ce qui concerne le développement de matériaux, l'opérationnalisation, la fabrication, la conception des cellules, etc. En matière de recherche en matériaux, la résistance à la corrosion de l'anode doit être supérieure, de façon à lui assurer une durée de vie économiquement rentable.

L'électrolyse de l'aluminium avec des anodes inertes introduit en quantité importante des espèces chimiques qui sont aujourd'hui présentes en proportions minoritaires dans la cellule électrolytique. L'anode inerte proposée est composée de Fe, de Cu et de Ni qui peuvent former un grand nombre de phases pures et de solutions avec les espèces du bain cryolithique, du métal en fusion ou des phases solides. Conséquemment, il est difficile d'avoir une pleine compréhension des mécanismes de corrosion de l'anode inerte puisque certains équilibres de phases sont méconnus.

La modélisation thermodynamique est un domaine d'application permettant de prédire les équilibres de phases de systèmes multicomposants, à l'aide d'un logiciel de calcul des équilibres de phases (FactSage™ [14-16] dans ce travail de recherche) par minimisation de l'énergie de Gibbs de chaque phase.

Les paramètres d'interaction du modèle thermodynamique sont optimisés selon la méthode CALPHAD (CALculation of PHase Diagram) [17]. Elle consiste à effectuer une revue critique des données expérimentales pour ensuite faire une évaluation des systèmes simples (composés purs) vers les systèmes plus complexes (systèmes binaires, ternaires, etc.). Pour les systèmes d'ordre supérieur, des techniques d'interpolation ou des méthodes d'approximation permettant une évaluation thermodynamique théorique lorsqu'aucune donnée n'est disponible.

L'objectif global de la recherche est de développer une base de données thermodynamique pour le système Al-Na-Ca-Fe-Cu-Ni-O-F. Précédemment à ce travail, le système Al-Na-Ca-O-F permettant de représenter le procédé d'électrolyse de l'aluminium à partir d'anodes de carbone a été évalué [18]. Les cations  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  ont ensuite été ajoutés à ce modèle [19]. Pour complètement représenter le procédé Hall-Héroult à partir d'anodes inertes, le cuivre et le nickel doivent être ajoutés. Il sera alors possible de calculer les équilibres de phases entre l'anode inerte, le bain électrolytique, la phase métallique fondue et la gelée à la paroi de la cellule dans les conditions d'électrolyse, ce qui constitue un outil additionnel pour la recherche industrielle sur le sujet. À terme, la base de données doit permettre de supporter les mandataires industriels dans

l'identification des matériaux d'anodes stables en milieu cryolithique, dans l'étude des effets de la chimie du bain sur la corrosion de l'anode et dans l'évaluation des meilleures conditions d'opération pour de telles anodes.

L'objectif de la présente recherche est d'intégrer les cations  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$  dans le modèle thermodynamique du système Na-Al-O-F. L'approche envisagée pour réaliser ce projet consiste à optimiser les systèmes selon la méthode Calphad. La revue de la littérature, présentée au chapitre suivant, inclut une revue des données thermodynamiques utiles pour l'évaluation des systèmes étudiés ( $\Delta H^\circ_{298\text{K}}$ ,  $S^\circ_{298\text{K}}$ ), des données expérimentales sur les transitions de phases et la caractérisation de celles-ci (analyses thermiques, analyses cristallographiques, etc.). Des données expérimentales originales ont été obtenues dans le cadre de la présente recherche lorsque celles disponibles dans la littérature étaient insuffisantes ou contradictoires pour un système donné. La présente étude expérimentale a été réalisée avec des techniques de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), de diffraction aux rayons X (DRX) et de microscopie électronique à balayage (MEB). Ces techniques permettent de mesurer les températures des transitions de phases, d'identifier les nouvelles phases formées et de caractériser les produits de corrosion de certains systèmes. Ainsi, une caractérisation expérimentale et thermodynamique de la région riche en fluorures du système Cu-O-F est effectuée et des données ponctuelles sont mesurées pour les systèmes  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  (65 %mol  $\text{CuF}_2$ ),  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$  ( $\text{CR} = n(\text{NaF})/n(\text{AlF}_3) = 6.6$ ) et  $\text{Cu}_2\text{O-NaF}$ .

L'ensemble des données a ensuite été considéré pour l'évaluation thermodynamique des différents systèmes. Des méthodes d'approximation ont dû être préconisées quand les données expérimentales étaient insuffisantes, en se basant sur des systèmes chimiques semblables. Les systèmes qui sont ciblés par la présente recherche incluent le système ternaire Cu-O-F (évaluation expérimentale et thermodynamique) et le système multicomposant Cu-Na-Al-O-F (évaluation expérimentale et thermodynamique partielle).

La présente recherche a permis de faire avancer les travaux visant à entièrement représenter le procédé d'électrolyse de l'aluminium avec un modèle thermodynamique. Elle a permis une première évaluation du système Cu-Na-Al-O-F, plus particulièrement pour les régions riches en fluorures. L'accent a été mis sur le choix des meilleures propriétés thermodynamiques pour les fluorures de cuivre ( $\text{CuF}_2$  et  $\text{CuF}$ ) ce qui n'était pas une tâche triviale vu la dispersion des données rapportées dans la littérature et les nombreuses contraintes expérimentales liées à la nature de ces

composés. Une évaluation thermodynamique rigoureuse de ces composés n'en demeure pas moins importante pour la suite des travaux, puisque le  $\text{CuF}$  et le  $\text{CuF}_2$  sont des constituants (« end-members ») du modèle. Cela signifie que les choix des paramètres thermodynamiques pour ces composés auront ensuite un impact sur les systèmes plus complexes qui seront optimisés par la suite, ce qui justifie d'étudier plus en profondeur les propriétés des fluorures de cuivre.

Des travaux futurs pourront considérer des systèmes avec une plus grande teneur en oxygène, étant donné que les différentes teneurs possibles d'alumine dissoute dans le bain n'ont pas été évaluées dans le modèle actuel. Également, la démarche expérimentale qui a été développée dans ce travail pourra servir à étudier le système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$ , pour des ratios cryolithiques entre 2.2 et 2.8, qui sont des valeurs standards pour le procédé Hall-Héroult à partir d'anodes de carbone. Finalement, les paramètres d'interactions entre les ions du cuivre et du fer devront être évalués.

Le présent mémoire est divisé comme suit : le Chapitre 2 présente la revue de littérature pertinente à l'évaluation thermodynamique; le Chapitre 3 présente la démarche préconisée dans ce mémoire; le Chapitre 4 traite de la démarche expérimentale développée; le Chapitre 5 présente l'article scientifique soumis à la revue « *Thermochimica Acta* » et traitant du système  $\text{Cu-O-F}$ ; le Chapitre 6 traite de l'évaluation du système  $\text{Cu-Al-Na-O-F}$ ; le Chapitre 7 présente une discussion générale sur le modèle thermodynamique et la technologie des anodes inertes; le Chapitre 8 présente les conclusions et les recommandations.

Le mémoire se base en partie sur l'article suivant :

“Experimental and Thermodynamic Assessment of the Fluoride-Rich Region of the  $\text{Cu-O-F}$  system” soumis à la revue « *Thermochimica Acta* ».



## CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

Ce chapitre présente les éléments de littérature essentiels à l'élaboration des bases de données thermodynamiques des systèmes à l'étude. Dans un premier temps, une description théorique sommaire des deux modèles de solution utilisés dans le présent travail est présentée. Ensuite, l'analyse critique des données expérimentales et des modèles thermodynamiques disponibles dans la littérature pour chaque système optimisé est présentée.

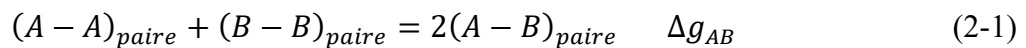
### 2.1 Modélisation thermodynamique

L'élaboration du modèle thermodynamique s'effectue selon l'approche CALPHAD [17], laquelle consiste à évaluer simultanément toutes les phases d'un système chimique donné et à minimiser l'énergie de Gibbs du système global à partir de celles optimisées pour chaque phase considérée. Cette méthode permet donc de rapidement calculer les diagrammes de phases à l'aide de logiciels spécialisés, dont les plus connus sont FactSage™ et Thermo-Calc™. Pour effectuer cette minimisation, les fonctions d'énergie de Gibbs de chaque espèce pure doivent d'abord être définies. Ces fonctions sont également définies pour chaque solution solide ou liquide, à partir de modèles de solutions. Ces modèles sont basés sur les fonctions thermodynamiques de chacun de leurs constituants. Les déviations par rapport à l'idéalité sont modélisées par des paramètres d'interaction, qui permettent de stabiliser ou de déstabiliser la solution. Ces paramètres peuvent être constants, ou être une fonction de la composition et/ou de la température du système. Pour les bases de données sur les solutions développées dans la présente recherche, deux modèles sont utilisés : le Modèle Quasichimique Modifié avec l'Approximation des Quadruplets (MQMAQ) pour les solutions liquides et le « Compound Energy Formalism » (CEF) pour les solutions solides.

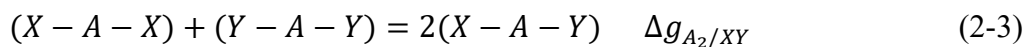
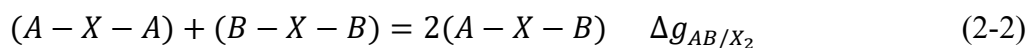
#### 2.1.1 Modèle Quasichimique Modifié avec l'Approximation des Quadruplets (MQMAQ)

Le Modèle Quasichimique Modifié [20-22] est une adaptation du modèle original de Fowler et Guggenheim [23, 24]. Ce modèle permet de tenir compte des phénomènes d'ordonnement à courte distance dans les solutions liquides, puisqu'il modélise l'énergie des interactions entre les premiers voisins des espèces pures distribuées sur un seul réseau et formant des paires. Pour une

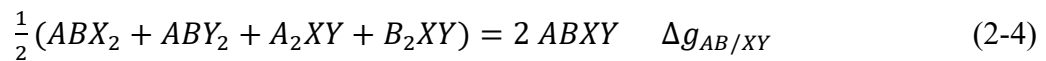
solution liquide, les « réseaux » ne font pas référence à un emplacement spatial, comme c'est le cas pour un réseau cristallin solide, mais plutôt de sites fictifs sur lesquels les différentes paires du modèle se substituent de manière à minimiser l'énergie de Gibbs de la solution et à respecter le bilan de matière du système. Le MQM permet de calculer le nombre de paires de l'équation quasichimique suivante par minimisation de l'énergie de Gibbs du système, où A et B sont deux espèces chimiques pures d'un système binaire. L'énergie d'échange de cette réaction est notée  $\Delta g_{AB}$  et constitue le paramètre du modèle qui peut être exprimé sous une forme polynomiale en fonction de la composition et de la température. Lorsque la valeur de  $\Delta g_{AB}$  est négative, la Réaction 2-1 est favorisée vers la droite, ce qui signifie que la concentration à l'équilibre des paires A-B sera supérieure à celle d'une solution distribuée aléatoirement. À l'inverse, une valeur positive de  $\Delta g_{AB}$  favorisera la ségrégation entre A et B et une lacune de miscibilité pourrait apparaître dans le liquide si  $\Delta g_{AB}$  est suffisamment positif [25].



Le MQM avec l'approximation des paires n'est toutefois pas adapté pour tous les systèmes de sels fondus (le bain cryolithique par exemple). Le MQM ne tient compte que des interactions entre les premiers voisins, ce qui n'est pas adéquat pour traiter de systèmes ioniques en phase liquide, où l'ordonnement entre les deuxièmes plus proches voisins a également un fort impact sur la distribution des constituants dans le liquide. Afin de tenir compte de l'ordonnement à courte distance entre les 1<sup>ers</sup> et les 2<sup>es</sup> plus proches voisins simultanément, on doit utiliser un modèle à deux sous-réseaux, soit un sous-réseau cationique et un sous-réseau anionique. Le Modèle Quasichimique Modifié avec l'Approximation des Quadruplets (MQMAQ) répond à ce besoin [26]. Ce modèle est analogue au MQM, mais il s'en distingue puisque ce sont des quadruplets plutôt que des paires qui se distribuent sur les sous-réseaux. Un quadruplet consiste en deux cations qui sont mutuellement 2<sup>es</sup> plus proches voisins et, similairement, deux anions 2<sup>es</sup> plus proches voisins. Les cations et les anions d'un quadruplet sont 1<sup>ers</sup> plus proches voisins. Le MQMAQ permet notamment de tenir compte des interactions des 2<sup>es</sup> plus proches voisins par les réactions d'échange suivantes :



Où A et B représentent deux cations tandis que X et Y représentent deux anions.  $\Delta g_{AB/X_2}$  et  $\Delta g_{A_2/XY}$  sont des paramètres ajustables du modèle permettant de reproduire les données expérimentales pour des sous-systèmes binaires à anion ou à cation commun, respectivement. Des ajustements peuvent également être effectués dans le système réciproque (A, B // X, Y) par l'ajout du paramètre d'interaction  $\Delta g_{AB/XY}$  pour la réaction suivante :



Un nombre de coordination, noté Z, doit être défini pour chaque ion dans un quadruplet en particulier. Par exemple le nombre de coordination noté  $Z_{A_2/XY}^X$  représente le nombre de 2<sup>es</sup> plus proches voisins de l'anion X dans le quadruplet AAXY. La définition des nombres de coordination permet de déplacer la composition d'ordonnancement maximale d'un système donné, ce qui représente une modification importante du modèle quasichimique.

Dans une version améliorée du MQMAQ, un paramètre noté  $\zeta_{i/j}$  est ajouté au modèle [27]. Ce dernier représente le ratio entre les nombres de coordination 2<sup>es</sup> et 1<sup>ers</sup> plus proches voisins. Ce paramètre est calculé pour chaque quadruplet unaire. Par exemple, le paramètre  $\zeta_{A/X}$  est égal au nombre de quadruplets contenant une paire A-X comme 1<sup>er</sup> plus proche voisin et il est défini comme suit :

$$\zeta_{A/X} = \frac{2 Z_{A_2/X_2}^A Z_{A_2/X_2}^X}{Z_{A_2/X_2}^A + Z_{A_2/X_2}^X} \quad (2-5)$$

### 2.1.2 « Compound Energy Formalism » (CEF)

Le « Compound Energy Formalism » (CEF) est un modèle à plusieurs sous-réseaux qui est le plus simple pour représenter des solutions solides, des espèces intermétalliques, des solutions interstitielles et des composés non stœchiométriques. Il tient compte uniquement de l'ordonnancement à longue distance, ce qui convient parfaitement aux solutions cristallines [25]. Ce modèle a été proposé par Sundman [28] et par Barry et al. [29] et suppose que toutes les espèces se retrouvant sur un même sous-réseau y sont distribuées aléatoirement. Des paramètres d'interaction peuvent être ajoutés entre des paires sur un même sous-réseau ou entre différents sous-réseaux afin de modéliser les déviations par rapport à l'idéalité. L'énergie de Gibbs de la phase est ensuite minimisée pour obtenir la distribution des différentes espèces sur les sous-réseaux, tout en respectant le bilan de matière [25, 30].

## 2.2 Revue des sous-systèmes chimiques à l'étude

Dans cette section, une revue de littérature exhaustive traitant des sous-systèmes évalués dans la présente recherche est présentée. Les résultats expérimentaux obtenus dans la présente recherche pour les systèmes Cu-F,  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$ ,  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$  et  $\text{Cu}_2\text{O-NaF}$  sont présentés aux Chapitre 5 et Chapitre 6, puis comparés aux données de la littérature présentées dans cette section.

### 2.2.1 Système Cu-F

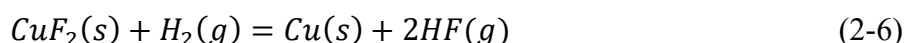
Le système binaire Cu-F est le système au centre de la présente recherche, en grande partie en raison des contradictions et des inconsistances entre les données disponibles dans la littérature. Les expériences sur ce système sont difficiles à mettre en œuvre et peuvent entraîner des erreurs de manipulation et/ou d'interprétation. Étant donné la présence récurrente d'oxygène dans les études portant sur le système Cu-F, il faut en toute rigueur considérer la caractérisation de la région riche en fluorures du système Cu-O-F.

Le  $\text{CuF}_2$  est un composé réactif, ce qui fait en sorte que de nombreuses précautions sont nécessaires pour la réalisation des manipulations expérimentales et qu'il existe peu de débouchés technologiques associés à la recherche sur ce système. Quelques auteurs se sont néanmoins penchés sur l'étude des fluorures de cuivre. Entre autres, l'allemand Von Wartenberg [31] et les groupes américains d'Haendler et al. [32], de Wang [33] et d'Ehlert et Wang [34] se sont intéressés à la caractérisation de ce système à haute température. Ces auteurs s'entendent sur la présence du difluorure de cuivre ou fluorure cuivrique ( $\text{CuF}_2$ ,  $x(\text{F}) = 0.667$ ) à l'état cristallin. Par contre, les interprétations sont partagées quant à la stabilité du monofluorure de cuivre ou fluorure cuivreux ( $\text{CuF}$ ,  $x(\text{F}) = 0.5$ ) en phase solide. Ebert et Woitinek [35], Billy et Haendler [36], Taylor et Wilson [37] et Fischer et al. [38] ont étudié la structure cristalline du  $\text{CuF}_2$ . Ebert et Woitinek ont également proposé une structure cristalline pour le CuF. Cette section présente, en ordre chronologique, les différentes études qui ont précédé le présent travail sur le système Cu-F (avec une teneur variable en oxygène contaminant le système).

Poulenc [39] est le premier à s'être intéressé aux fluorures de cuivre sous leur forme anhydre en 1894, le  $\text{CuF}_2$  hydraté ( $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) étant déjà connu à cette époque. L'auteur indique avoir synthétisé du CuF par la réaction du CuCl avec du  $\text{HF}(\text{g})$ , à des températures entre 650 et 750°C. Cette réaction n'a cependant lieu qu'en surface du CuCl, et le CuF se volatilise entre 1100 et

1200°C. L'auteur indique que le CuF fondu a une apparence transparente de couleur rouge rubis. Le CuF se volatilise à haute température et peut être condensé sous la forme d'une poudre rouge foncé. En solution aqueuse, il se transforme rapidement en CuF<sub>2</sub>. Lorsque calciné à l'air, le CuF s'oxyde en CuO. Le CuF<sub>2</sub> peut être obtenu par différentes voies de synthèse, dont la réaction du CuCl<sub>2</sub> ou du CuO avec le HF(g). Poulenc mentionne qu'il est très difficile d'obtenir ce composé parfaitement cristallisé étant donné sa dissociation en CuF et en fluor à basse température. Le CuF<sub>2</sub> anhydre obtenu est hygroscopique et passe du blanc au vert en s'hydratant. En présence d'air, il s'oxyde complètement en CuO à 300°C.

En 1928, Jellinek et Rudat [40] ont évalué la constante d'équilibre de la réaction suivante :



$$K = p_{\text{HF}}^2 / p_{\text{H}_2} \quad (2-7)$$

L'échantillon de CuF<sub>2</sub> a été préparé par la dissolution de CuCO<sub>3</sub> dans une solution aqueuse d'HF. Cette solution a été évaporée et séchée dans un courant d'HF(g). Le réactif de CuF<sub>2</sub> était contaminé par du CuO, ce dernier ne pouvant être complètement retiré du produit, malgré la manipulation sous l'HF. Cette contamination a entraîné la formation de vapeur d'eau lors des tests d'équilibration de la Réaction 2-6. Les auteurs indiquent également qu'il n'a pas été possible de préparer du CuF<sub>2</sub> directement à partir de cuivre métallique et d'HF(g). Ce faisant, la Réaction 2-6 était près de l'équilibre uniquement du côté gauche, c.-à-d. du côté de l'H<sub>2</sub>(g). Une seule température est testée, soit 150°C. Les enthalpies de réaction (pour la Réaction 2-6) et de formation du CuF<sub>2</sub>(s) sont calculées par Chase et al. [41] dans « JANAF Thermochemical Tables » et sont les suivantes :

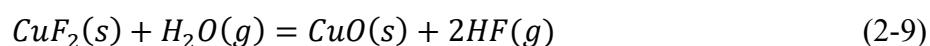
$$\Delta H^\circ_r = 94.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}; \quad \Delta H^\circ_{f,298\text{K}}(\text{CuF}_2) = -639.79 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (2-8)$$

Ebert et Woitinek [35] présentent la méthode de synthèse du CuF et du CuF<sub>2</sub> et leur analyse cristallographique en 1933. Pour synthétiser le CuF et le CuF<sub>2</sub>, du cuivre massif est chauffé et exposé à un mélange gazeux de F<sub>2</sub> et de Cl<sub>2</sub> ou de F<sub>2</sub> et de CCl<sub>4</sub> à une température de 350°C, malgré les mises en garde quant à la fluoration directe du Cu que Jellinek et Rudat [40] avaient publiées cinq ans auparavant. Néanmoins, Ebert et Woitinek observent que des produits de corrosion solides apparaissent en surface, soit une couche rouge, identifiée comme étant du CuF, par-dessus une couche blanche, identifiée comme étant du CuF<sub>2</sub>. Les deux couches sont analysées par diffraction aux rayons X. Les auteurs avancent que la structure cristallographique du CuF est cubique, de type

sphalérite (ZnS). Quant à lui, le  $\text{CuF}_2$  aurait également une structure cubique, mais de type fluorite ( $\text{CaF}_2$ ).

Également en 1933, Kurtenacker et al. [42] ont étudié la synthèse de différents fluorures anhydres et divalents, dont le  $\text{CuF}_2$ . Une des méthodes de synthèse la plus commune pour ce type de composé consiste à faire réagir du  $\text{CuCO}_3$  dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique (HF) pour obtenir du  $\text{CuF}_2 \cdot 5\text{HF} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et exposer ce composé à un courant d' $\text{HF(g)}$  à environ  $250^\circ\text{C}$ .

En 1935, Domange et Le Chatelier [43] ont étudié la réduction du  $\text{CuF}_2$  par l'eau selon la réaction suivante :



$$K = p_{\text{HF}}^2 / p_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2-10)$$

Le  $\text{CuF}_2$  a été préparé à partir de  $\text{CuCO}_3$ , en faisant passer respectivement un courant d' $\text{HF(g)}$  puis de  $\text{F}_2(g)$  à  $400^\circ\text{C}$ . L'expérience s'est effectuée en mode dynamique, c.-à-d. qu'un débit de plus en plus faible d' $\text{H}_2\text{O}(g)$  est envoyé sur le  $\text{CuF}_2$ , tandis que l'acidité du gaz sortant est mesurée. L'extrapolation pour un débit nul d' $\text{H}_2\text{O}$  permet d'estimer la composition du gaz à l'équilibre. L'expérience est effectuée pour des températures allant de  $200$  à  $450^\circ\text{C}$ . Chase et al. [41] calculent les valeurs suivantes à partir de l'étude de Domange et Le Chatelier :

$$\Delta H^\circ_r = 87.0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}; \quad \Delta H^\circ_{f,298\text{K}}(\text{CuF}_2) = -546.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (2-11)$$

En 1939, Von Wartenberg [31] a chauffé du  $\text{CuF}_2$  dans plusieurs types de creusets, parmi lesquels le platine, le cuivre et un alliage de Cu-Pt à 50% massique. Dans un premier temps, cet auteur mentionne que les résultats des synthèses de  $\text{CuF}$  et de  $\text{CuF}_2$  décrits par Ebert et Woitinek [35] sont erronés et qu'il n'est pas possible de former ces composés par fluoration directe du cuivre. Les analyses de cette étude ne sont pas de type thermique, mais plutôt de type gravimétrique. Une attention particulière doit donc être portée à l'interprétation de ces résultats.

Von Wartenberg [31] a recours à un creuset en alliage cuivre-platine afin d'étudier le système  $\text{CuF}_2\text{-Cu}$  à des températures supérieures au point de fusion du cuivre. En effet, ce type de creuset peut tolérer des températures allant jusqu'à  $1200^\circ\text{C}$ , tout en permettant à l'échantillon de s'enrichir en cuivre. En chauffant l'échantillon à une température maximale de  $1200^\circ\text{C}$ , l'auteur déduit qu'un équilibre entre le  $\text{CuF}$  et le  $\text{CuF}_2$  s'établit, avec un contenu massique de  $\text{CuF}$  entre 60 et 80%. Au

cours d'une autre expérience, un échantillon de  $\text{CuF}_2$ , chauffé à  $1030^\circ\text{C}$  dans une ampoule de cuivre, est trempé. L'auteur conclut qu'à cette température, le contenu en  $\text{CuF}$  est de 70% massique. Lors du refroidissement, le  $\text{CuF}$  se décompose selon la réaction suivante :



Von Wartenberg [31] mesure que le  $\text{CuF}_2$  fond à  $950^\circ\text{C}$  dans un creuset ouvert de platine. Il interprète que le  $\text{CuF}_2$  se décompose en  $\text{Cu}$  et en  $\text{F}_2(\text{g})$ . La perte de masse du système est attribuée au dégagement de  $\text{F}_2$  et l'auteur interprète que du  $\text{Cu}$  est formé dans l'échantillon à hauteur de 7.7% massique, selon une analyse gravimétrique.

D'autres indices sur les équilibres de phases du système cuivre-fluor sont disponibles dans l'article de Von Wartenberg [31]. Une analyse microscopique réalisée suite à la trempe d'un échantillon de  $\text{CuF}_2$  chauffé à  $1030^\circ\text{C}$  dans un tube de cuivre est présentée. L'auteur estime que la chute de température de  $1030$  à  $800^\circ\text{C}$  s'effectue en 0.1 seconde lors de la trempe. La Figure 2.1 présente la microstructure d'un de ces échantillons. L'auteur analyse cette microstructure comme étant la séparation de cristaux de cuivre et de dendrites de  $\text{CuF}_2$  à partir d'une solution eutectique de  $\text{CuF}$  et  $\text{CuF}_2$ . Au cours de la solidification, le  $\text{CuF}$  se décompose en particules très fines de cuivre et de  $\text{CuF}_2$ . Au cours d'une expérience de trempe non reproductible, une masse rouge claire a été observée. Cette dernière s'est décomposée en 10 jours en conditions ambiantes et Von Wartenberg interprète la nature de ce solide comme étant une solution solide plutôt que du  $\text{CuF}$  pur.

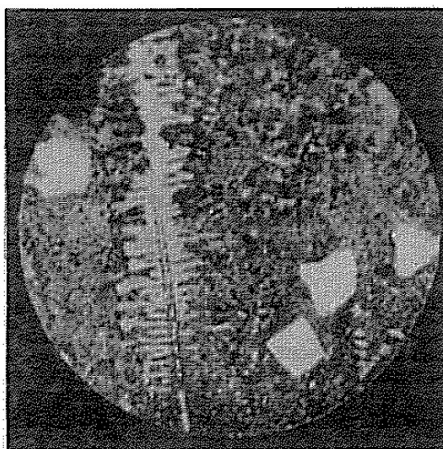
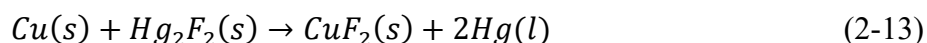


Figure 2.1: Microstructure après trempe d'un échantillon de  $\text{CuF}_2$  chauffé à  $1030^\circ\text{C}$  dans un tube de cuivre. Grossissement de 700X [31].

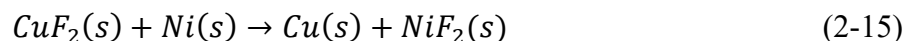
Von Wartenberg [31] conclut que le  $\text{CuF}_2$  possède une structure monoclinique ou triclinique. Il indique également que les vapeurs condensées de l'échantillon étudié dans un creuset en cuivre sont composées de  $\text{CuF}_2$  uniquement. À la lumière de ces observations, l'auteur conclut que le  $\text{CuF}$  est un composé à la limite de la stabilité en phase solide, mais qu'il est stable dans le gaz et dans la solution liquide.

Koerber et De Vries [44] sont les premiers à avoir effectué une étude de force électromotrice impliquant le  $\text{CuF}_2$ . La réaction globale de leur cellule ainsi que les enthalpies dérivées par Chase et al. [41] sont les suivantes :



$$\Delta H^\circ_r = 44.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}; \quad \Delta H^\circ_{f,298\text{K}}(\text{CuF}_2) = -529.7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (2-14)$$

Dans leur étude de 1954, Haendler et al. [32] ont réalisé la première analyse thermique sur un échantillon de  $\text{CuF}_2$ . Ils rapportent la fusion du  $\text{CuF}_2$  dans un système ouvert et sous une atmosphère inerte ( $\text{N}_2$  ou  $\text{He}$ ) à  $785^\circ\text{C}$ , valeur significativement inférieure à celle de  $950^\circ\text{C}$  rapportée par Von Wartenberg [31]. Pour réaliser leur analyse thermique différentielle (ATD), le  $\text{CaF}_2$  et la poudre de quartz ( $\text{SiO}_2$ ) ont été choisis comme creuset. Trois transitions sont mentionnées au chauffage, soient une transition exothermique à  $780^\circ\text{C}$  et deux transitions endothermiques à  $770^\circ\text{C}$  et à  $870\text{-}900^\circ\text{C}$ . Les auteurs ont analysé par analyse de diffraction aux rayons X (DRX) le résidu d'un échantillon de  $\text{CuF}_2$  chauffé rapidement à  $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ . Ils n'y ont pas détecté la présence de cuivre métallique, ce qui est en contradiction avec les affirmations de Von Wartenberg [31]. Dans une autre expérience, ils observent que le fluorure de nickel est plus stable que le fluorure de cuivre, selon la réaction suivante :



Haendler et al. [32] ont également réalisé une analyse cristallographique du  $\text{CuF}_2$  par rayons X. Contrairement à Ebert et Woitinek [35], ils identifient la structure du  $\text{CuF}_2$  comme étant monoclinique plutôt que cubique. Ils se rangent également du côté de Von Wartenberg [31] concernant l'identification erronée des composés synthétisés par Ebert et Woitinek. Selon Handler et al., le composé rapporté comme étant du  $\text{CuF}$  par Ebert et Woitinek serait en fait du  $\text{Cu}_2\text{O}$ , tandis que le  $\text{CuF}_2$  aurait été confondu avec du  $\text{CuCl}$ .



Trois ans plus tard, en 1957, le même groupe de recherche a pu déterminer les paramètres de maille de la structure cristalline du  $\text{CuF}_2$  pour la première fois, par une analyse de DRX. Billy et Haendler [36] ont déterminé que la structure cristalline du  $\text{CuF}_2$  est similaire à celles de fluorures divalents semblables ( $\text{FeF}_2$  et  $\text{NiF}_2$ ), soit une structure monoclinique de type rutile. La particularité de la maille du  $\text{CuF}_2$  est qu'elle est légèrement inclinée par rapport à l'angle droit. Sa structure cristalline est donc de type « rutile distordu ». Les paramètres de mailles du  $\text{CuF}_2$  sont comparés avec ceux d'autres fluorures de structure rutile dans le Tableau 2.1. Cette comparaison revêt une grande importance dans l'évaluation thermodynamique d'un système, puisque deux composés partageant une même structure et des paramètres cristallographiques similaires seront plus susceptibles de former une solution solide s'ils se retrouvent dans un même système chimique. Dans le cas des anodes inertes, autant les fluorures de cuivre, de fer et de nickel sont susceptibles d'interagir. Même si la structure du  $\text{CuF}_2$  est légèrement différente de celles du  $\text{FeF}_2$  et du  $\text{NiF}_2$ , la similarité de la taille des mailles unitaires pourrait faire en sorte qu'une certaine solubilité pourrait être possible entre ces trois fluorures dans une solution solide de rutile.

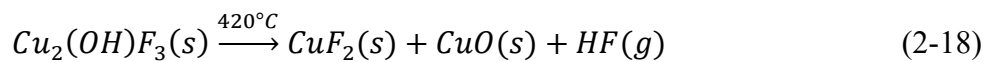
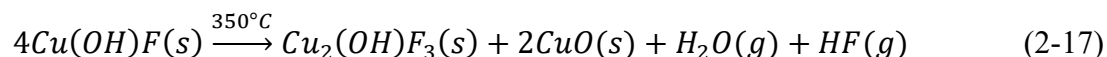
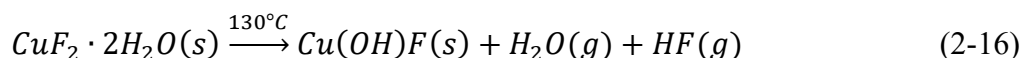
Tableau 2.1: Données cristallographiques de différents fluorures de métaux de transition divalents

| Paramètre        | $\text{CuF}_2$         |                        |                        | $\text{FeF}_2$         | $\text{NiF}_2$         |
|------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Structure type   | $\text{P2}_1/\text{n}$ | $\text{P2}_1/\text{n}$ | $\text{P2}_1/\text{c}$ | $\text{P2}_1/\text{n}$ | $\text{P2}_1/\text{n}$ |
| a, Å             | 3.32                   | 3.307                  | 3.294                  | 3.08                   | 3.31                   |
| b, Å             | 4.54                   | 4.546                  | 4.568                  | 4.65                   | 4.69                   |
| c, Å             | 4.59                   | 4.599                  | 5.358                  | 4.65                   | 4.69                   |
| $\beta$          | $96.67^\circ$          | $96.57^\circ$          | $121.17^\circ$         | $90^\circ$             | $90^\circ$             |
| $d_1$ , (M-F), Å | 2.27                   | 2.305                  | 2.298                  | 2.04                   | 2.03                   |
| $d_2$ , (M-F), Å | 1.93                   | 1.910                  | 1.917                  | 1.98                   | 2.10                   |
| $d_1$ , (F-F), Å | 2.61                   | 2.669                  | 2.715                  | 2.50                   | 2.59                   |
| $d_2$ , (F-F), Å | 2.73                   | 2.710                  | 2.729                  | 2.50                   | 2.59                   |
| Référence        | [36]                   | [37]                   | [38]                   | [45]                   | [36]                   |

Il est difficile de trouver les propriétés thermodynamiques du  $\text{CuF}(\text{s})$  dans la littérature. En effet, mis à part Poulenc [39] qui rapporte avoir synthétisé ce monofluorure, tous les autres chercheurs qui ont tenté de le faire ont eu plusieurs difficultés à démontrer son existence en phase solide [31, 35, 40]. Ce composé ne semblant pas stable en phase cristalline à température ambiante, il n'est évidemment pas possible de trouver des mesures de capacité calorifique à basse température. Afin

de pouvoir estimer les propriétés thermodynamiques du  $\text{CuF}(s)$ , Waddington a effectué une étude théorique en 1959 [46]. Celle-ci estime l'enthalpie de formation du  $\text{CuF}$  à différentes températures à partir des énergies des liaisons, en supposant des liaisons ioniques entre les atomes de cuivre et de fluor. L'entropie de formation standard est également estimée par Waddington. Waddington conclut qu'il est probablement impossible de synthétiser du  $\text{CuF}$  solide, ce qui est reflété, entre autres, par la difficulté de Von Wartenberg [31] d'obtenir ce composé en phase solide après une trempe thermique. L'étude de Waddington soulève des doutes quant aux résultats de Poulenc.

En 1969, Rammamurthy et Secco [47] se sont intéressés aux composés hydratés et hydroxyfluorés que peut former le  $\text{CuF}_2$  lors de sa synthèse ou résultant d'une manipulation de ce composé en conditions humides. Les auteurs se sont particulièrement intéressés aux différentes réactions de décomposition de ces composés. Trois d'entre elles sont d'intérêt pour la présente recherche :



Le groupe de Samouël et al. [48-50] a publié trois études entre 1970 et 1988 sur des mesures d'ATD effectuées sur plusieurs systèmes binaires fluorés, impliquant notamment le  $\text{CuF}_2$ . Ce dernier est préparé par fluoration du  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  à  $500^\circ\text{C}$ . Le  $\text{CuF}_2$  est ensuite passé sous vide en présence de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . La pureté du réactif de  $\text{CuF}_2$  n'a pas été indiquée dans cette étude. Des informations importantes se dégagent de ces études, soient la température de fusion du  $\text{CuF}_2$  « pur » qui a été mesurée à  $855^\circ\text{C}$  (entre les valeurs mesurées par Von Wartenberg [31] et Haendler [32]) et une transition à  $605^\circ\text{C}$  associée à une transformation allotropique. Cependant, les auteurs sont incapables de déterminer la structure du  $\text{CuF}_2$  à haute température.

En 1973, Skelton et Patterson [51] ont étudié le  $\text{CuF}_2$  dans une pile galvanique à électrolyte solide. La réaction globale de leur cellule permet de directement obtenir l'enthalpie de formation du  $\text{CuF}_2$ . Cette dernière est donnée par Chase et al. [41] :



$$\Delta H_{f,298K}^\circ(\text{CuF}_2) = -570.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (2-20)$$

Taylor et Wilson [37] se sont intéressés en 1974 à la détermination de la structure cristalline du  $\text{CuF}_2$  par diffractométrie de neutrons, dans le but d'obtenir des résultats plus précis que Billy et Haendler [36], lesquels avaient obtenu leurs résultats par une méthode de DRX. Les résultats des deux études sont comparés dans le Tableau 2.1. La structure cristalline de type rutile distordue du  $\text{CuF}_2$  est confirmée par Taylor et Wilson.

La même année, Fischer et al. [38] ont également procédé à une analyse semblable de la structure cristalline du  $\text{CuF}_2$ . Ils l'ont étudiée à des températures aussi basses que 4.2K (-269°C). Les résultats (Tableau 2.1) ont également mis en lumière le caractère faiblement ferromagnétique du  $\text{CuF}_2$  à basse température, avec une température de Néel de 69K (-204°C).

En 1974, Pervov et al. [52] ont étudié la réaction de fluoration directe par combustion du cuivre par le  $\text{F}_2(\text{g})$  dans une bombe calorimétrique, comprenant un dispositif d'allumage au tungstène (W). La valeur d'enthalpie de formation standard de -538.9 kJ/mol déterminée par ces auteurs est celle retenue par Chase et al. [41].

Une étude expérimentale sur le  $\text{CuF}_2$  jumelant les techniques d'ATD et d'analyse DRX est d'une grande importance pour ce travail. Elle a été publiée en 1976 et 1977 dans la thèse de doctorat de Wang [33] et dans l'article d'Ehlert et Wang [34]. Ces auteurs ont étudié un échantillon de  $\text{CuF}_2$  dans des creusets ouverts de cuivre et de platine. Ils ont également effectué une caractérisation de la phase gazeuse à l'aide d'une cellule d'effusion de Knudsen jumelée à un spectromètre de masse.

Ehlert et Wang [33, 34] ont étudié un échantillon de  $\text{CuF}_2$  tel que reçu par un fournisseur externe, sans effectuer de traitement thermique au préalable. Des précautions ont été prises en manipulant le réactif sous une atmosphère de  $\text{N}_2$ . Six cycles d'ATD ont été effectués dans un creuset de cuivre. La température maximale atteinte n'est pas indiquée. Une seule transition est identifiée par les auteurs pour le système  $\text{CuF}_2\text{-Cu}$ , soit entre 764-768°C, et elle est associée à la formation d'un liquide eutectique entre le  $\text{CuF}_2$  et le Cu. Après le refroidissement du creuset, le résidu est analysé par DRX. Les résultats sont 10% de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 20% de Cu et 70% de  $\text{CuF}_2$  sur une base massique. La présence d'oxyde dans le résidu est explicable par l'absorption d'eau du réactif de  $\text{CuF}_2$  pour former de l'hydrate de  $\text{CuF}_2$  qui se décompose ensuite selon les Réactions 2-16 à 2-18 proposées par Ramamurthy et Secco [47]. Quant à la présence de cuivre dans le résidu, Ehlert et Wang l'associent à la formation d'un eutectique entre le Cu et le  $\text{CuF}_2$ . À ce niveau, les auteurs contredisent l'interprétation de Von Wartenberg [31] qui, pour une expérience semblable, indiquait

que la présence de Cu dans le résidu était plutôt due à la formation d'une solution liquide entre le  $\text{CuF}_2$  et le  $\text{CuF}$  à haute température, suivie de la décomposition du  $\text{CuF}$  au refroidissement en Cu et en  $\text{CuF}_2$  (Réaction 2-12).

Lors de deux ATD effectuées dans des creusets ouverts de platine de dimensions différentes, Ehlert et Wang [33, 34] observent trois transitions. La première, à 755 °C, serait liée à la formation d'un eutectique entre le  $\text{CuF}_2$  et le  $\text{Cu}_2\text{O}$ . La deuxième indiquerait la transition allotropique du  $\text{CuF}_2$ , de la structure monoclinique vers une structure non identifiée. Finalement les auteurs calculent, à partir de la température du *liquidus* (entre 810 et 832°C) et de la teneur en  $\text{Cu}_2\text{O}$  du résidu, la température et l'enthalpie de fusion du  $\text{CuF}_2$  pur : 836°C et 54 kJ/mol, respectivement. Ces propriétés thermodynamiques de fusion du  $\text{CuF}_2$  sont également celles retenues par Chase et al. [41]. Au cours de ces deux expériences, un premier échantillon a perdu 9% de sa masse après trois cycles d'ATD en système ouvert, tandis que le second a perdu 46% de sa masse après neuf cycles. Malgré ces pertes de masse significatives, les auteurs n'ont observé aucune trace de cuivre métallique dans les résidus, corroborant ainsi les observations de Haendler [32], mais contredisant Von Wartenberg [31].

Ehlert et Wang [33, 34] font une caractérisation des gaz issus du  $\text{CuF}_2$  dans une cellule d'effusion de Knudsen en platine, en cuivre ou en fluorure de calcium ( $\text{CaF}_2$ ). La première conclusion importante à tirer de ces essais est que la phase gazeuse en équilibre avec la solution liquide est majoritairement composée de  $\text{CuF}_2$ , de  $\text{Cu}_2\text{F}_4$ , de  $\text{CuF}$ , de fluor (F) et des polymères de  $\text{CuF}$  ( $\text{Cu}_2\text{F}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{F}_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{F}_4$  et  $\text{Cu}_5\text{F}_5$ ). L'affirmation de Von Wartenberg [31] voulant que la phase gazeuse soit entièrement composée de fluor est donc erronée. Comme ce dernier estime la quantité de cuivre dans le résidu à partir de cette hypothèse et d'analyses gravimétriques, ses conclusions peuvent raisonnablement être mises en doute. Wang [33] donne les enthalpies standards de formation ( $\Delta H^\circ_f$ ) à 298 K du  $\text{CuF(g)}$  et du  $\text{CuF}_2(\text{g})$ , et celles à 900K des polymères du  $\text{CuF}$  sont données. Les entropies standards de formation ( $S^\circ_f$ ) à 298K sont également données pour le  $\text{CuF(g)}$  et le  $\text{CuF}_2(\text{g})$ .

Dans une autre étude publiée en 1977, Ehlert [53] présente des mesures de capacité calorifique du  $\text{CuF}_2$  à haute température (entre 300K et 710K) obtenues à l'aide de la DSC. Ces données sont importantes pour la présente recherche, puisque ce sont celles-ci qui sont utilisées pour obtenir la fonction de capacité calorifique ( $C_p(T)$ ) du  $\text{CuF}_2$ .

Finalement, en 1979, Boo et Stout [54] se sont intéressés à mesurer la capacité calorifique du  $\text{CuF}_2$  à des températures entre 10 et 300K. Ces données sont primordiales pour déterminer le  $\Delta H^\circ_{298\text{ K}}$  et le  $S^\circ_{298\text{ K}}$  du  $\text{CuF}_2(\text{s})$ . Boo et Stout ont pu déterminer avec une plus grande précision la température de Néel du  $\text{CuF}_2$ , à 70.9K (-202 °C). Cette contribution magnétique n'a toutefois pas d'influence sur les propriétés thermodynamiques du  $\text{CuF}_2$ , étant donné qu'elle est faible et qu'elle se produit à une température significativement inférieure à 298K (25°C), qui est la température de référence.

### 2.2.2 Système Cu-O

Contrairement au système Cu-F, le système Cu-O a fait l'objet de nombreuses recherches expérimentales dont les résultats sont reproductibles. Deux composés intermédiaires sont observés dans ce système, soit l'oxyde cuivrique ou tenorite ( $\text{CuO}$ ,  $X_{\text{O}} = 0.5$ ) et l'oxyde cuivreux ou cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $X_{\text{O}} = 0.333$ ). La principale difficulté expérimentale liée à ce système est surtout associée à l'obligation de maintenir une forte pression partielle d' $\text{O}_2$  pour étudier le système à des compositions avoisinant le  $\text{CuO}$ . Ainsi, aucune étude ne relate de mesures directes du point de fusion congruent du  $\text{CuO}$ .

L'étude de ce système ne constitue pas un objectif principal du présent travail, mais plutôt une nécessité dans l'objectif de représenter le système multicomposant Cu-Na-Al-O-F. Pour cette raison, plutôt que de présenter une revue détaillée des différentes études sur le sujet, deux modélisations thermodynamiques existantes sont comparées : Hallstedt [55] et Shishin [56, 57]. La description de ces deux modèles se trouve dans l'article, à la Section 5.3.4. De plus, les données de la littérature sur les équilibres de phases colligées par ces deux auteurs sont reprises dans le présent travail.

### 2.2.3 Système Cu-Na-Al-O-F

L'ajout du Cu au système Na-Al-O-F requiert, dans un premier temps, l'évaluation des systèmes binaires fluorés. Le système NaF- $\text{AlF}_3$  a été évalué préalablement par Chartrand et Pelton [18]. Aucune donnée thermodynamique n'est disponible dans la littérature pour le système  $\text{CuF}_2$ - $\text{AlF}_3$ . Des études expérimentales sur le système binaire  $\text{CuF}_2$ -NaF sont disponibles dans la littérature et sont discutées dans cette section.

Kozak et al. [48] présentent une étude complète du système  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  par ATD. Les auteurs rapportent trois composés intermédiaires, soient  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$ ,  $\text{NaCuF}_3$  et  $\text{Na}_2\text{CuF}_4$ , deux transformations eutectiques et autant de transformations péritectiques.

Les structures cristallographique et magnétique du composé intermédiaire  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  ont été étudiées par Renaudin et al. [58, 59]. La structure monoclinique du  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  est étroitement liée à celle de la famille des weberites de type orthorhombique O-I, sans toutefois être identique. Les types de weberites ont été décrits par Yakubovich et al. [60]. Six types de structures cristallographiques sont regroupées dans la famille des weberites, soient trois types de structures dans la classe orthorhombique (O-I, O-II et O-III), deux types de structures dans la classe monoclinique (M-I et M-II) et un type de structure dans la classe trigonale (T). D'autres composés solides de type weberite impliquant le cuivre sont identifiés. En particulier, le même groupe d'auteurs identifie la structure du  $\text{Na}_2\text{CuFeF}_7$  comme étant une variante monoclinique de la famille des weberites [61]. Il n'est cependant pas fait mention de  $\text{Na}_2\text{CuAlF}_7$  ayant une structure cristalline weberite stable.

La solution solide weberite de type  $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_7$  a été ajoutée au modèle thermodynamique du projet de recherche global par Renaud [19]. Cette dernière considère « une solution solide substitutionnelle idéale entre tous les composés de types weberite », qui a été modélisée avec le CEF. Les composés suivants sont ainsi inclus dans la solution de la forme  $\text{Na}_2(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+})(\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+})\text{F}_7$  :  $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{F}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{MgFeF}_7$  et  $\text{Na}_2\text{FeAlF}_7$ . Les deux derniers composés ont été évalués par une méthode d'approximation par Renaud. Le tableau ci-dessous classe les différents composés purs appartenant à la famille des weberites par type, selon Yakubovich et al. [60] et Dahlke et al. [62].

Tableau 2.2: Classification de composés de la famille des weberites par types

| Composé                            | Type de weberite      | Groupe d'espace | Référence |
|------------------------------------|-----------------------|-----------------|-----------|
| $\text{Na}_2\text{FeAlF}_7$        | M-II                  | C2/c            | [62]      |
| $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$        | O-I                   | Imma            | [63]      |
| $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{F}_7$ | M-II                  | C2/c            | [60]      |
| $\text{Na}_2\text{MgFeF}_7$        | -                     | -               | -         |
| $\text{NaCu}_3\text{F}_7$          | Pseudo-orthorhombique | I112/a          | [59]      |
| $\text{Na}_2\text{CuFeF}_7$        | M-I ou M-II           | C2/c            | [60, 64]  |

Le composé  $\text{NaCuF}_3$  a une structure cristalline de type pérovskite, qui a été identifiée par Kaiser et al. [65]. La structure du  $\text{NaCuF}_3$  est de type triclinique, ce qui correspond à une pérovskite orthorhombique distordue.

Quant au dernier composé intermédiaire du système  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$ , le  $\text{Na}_2\text{CuF}_4$ , sa structure est monoclinique et a été caractérisée par DRX par Babel et Otto [66].

Dans le système ternaire  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$ , Mitra [67] a synthétisé le  $\text{NaCuAlF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dans un bain d'acide fluorhydrique. Le composé obtenu se déshydrate facilement en chauffant à des températures supérieures à  $80^\circ\text{C}$ .

Les travaux de Grannec et al. [68, 69] ont permis de démontrer qu'il est possible de stabiliser le  $\text{Cu}^{3+}$  dans une structure cristalline monoclinique de type cryolithe. Pour arriver à synthétiser le  $\text{Na}_3\text{CuF}_6$ , le mélange de  $\text{CuF}_2$  et de  $\text{NaF}$  est chauffé à haute température et sous une pression partielle de fluor supérieure à 1 atm. Dans le cas de Grannec et al., le  $\text{Na}_3\text{CuF}_6$  est obtenu sous une pression de 20 bars de  $\text{F}_2$  à  $450^\circ\text{C}$ . Hoppe et Wingefeld [70] ont également obtenu le  $\text{Na}_3\text{CuF}_6$  en maintenant les réactifs sous une pression de  $\text{F}_2$  de 30 bars à  $500^\circ\text{C}$  pendant 20h. Ils ont ensuite étudié la structure cristalline de ce composé. Quant à Dance et al. [71], ils ont pu obtenir ce composé sous une pression de fluor de 10 bars. Bien qu'il soit possible, sous des conditions expérimentales spécifiques, d'obtenir l'état d'oxydation +3 pour le Cu, cette espèce n'est pas considérée dans la présente recherche, puisque les pressions partielles de  $\text{F}_2$  nécessaires à la stabilisation du  $\text{Cu}^{3+}$  sont supérieures de plusieurs ordres de grandeur à celles observées à l'anode pour l'électrolyse de l'aluminium.

Loretsen [11] a étudié les systèmes oxyfluorés impliquant le cuivre. Il a mesuré la solubilité du  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $\text{Cu}^+$ ) et du  $\text{CuO}$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ) dans la cryolithe fondue en fonction de la teneur en alumine (entre 0 et 12% massique d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), de la température (entre  $980$  et  $1050^\circ\text{C}$ ) et du ratio cryolithique (entre 2 et 8). Afin de favoriser l'état d'oxydation +1 du cuivre pour étudier la solubilité du  $\text{Cu}_2\text{O}$ , le bain est contenu dans un creuset de cuivre sous une atmosphère inerte. À l'inverse, la solubilité de  $\text{CuO}$  est étudiée dans un creuset inerte sous une atmosphère d'air ou d'oxygène pour favoriser le cuivre à l'état d'oxydation 2+. Malgré ces précautions, le  $\text{Cu}^+$  et le  $\text{Cu}^{2+}$  coexistent et l'équilibre entre ces deux cations est dépendant de la teneur en alumine du bain. Pour ces deux montages expérimentaux, la solution liquide est saturée par  $\text{CuAlO}_2(\text{s})$  et  $\text{Cu}_2\text{Al}_2\text{O}_4(\text{s})$  dans les bains saturés en alumine, tandis qu'elle est saturée par  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$  dans la cryolithe, respectivement.

## 2.2.4 Système Cu-Fe-Ni-Al-O

La solution liquide du système Cu-Fe-Ni-Al-O n'a pas été optimisée dans la présente recherche. Par contre, comme des données thermodynamiques sur la solution solide de structure spinelle optimisées par Shishin et al. [72] pour le système Cu-Fe-O et pour le système Al-Ca-Cu-Fe-Mg-O [56] sont disponibles, ces dernières ont été intégrées à la base développée pour les anodes inertes. Comme les fonctions d'énergie de Gibbs des constituants, ainsi que les paramètres d'interaction de la solution ont été intégralement tirés des travaux de Shishin et al., ceux-ci ne seront pas présentés dans ce mémoire. Le lecteur est invité à s'y référer pour une description détaillée de l'approche employée pour développer ce système. Néanmoins, comme la ferrite de nickel ( $\text{Fe}_2\text{NiO}_4$ ) est de structure spinelle et qu'il s'agit du composé principal des anodes inertes pressenties, il importe de faire une brève description de cette structure et du développement du modèle qui lui est associé en regard de la littérature.

Le composé prototype du groupe des spinelles est le  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , composé également appelé spinelle. La structure cristalline de cette solution solide se divise en trois sous-réseaux cristallins, soit deux sous-réseaux cationiques et un sous-réseau anionique. Par exemple, dans le cas du  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , les cations divalents de magnésium occupent des sites tétraédriques, tandis que les cations trivalents d'aluminium occupent des sites octaédriques. Ce type de spinelle est dite normale. Lorsque le cation divalent occupe la position octaédrique, on dit de la spinelle qu'elle est « inverse ». Un composé pur de structure spinelle peut ainsi avoir un degré d'inversion « s » allant de 0 à 1, 0 étant une spinelle normale et à l'inverse, 1 étant une spinelle complètement inversée. La solution spinelle pour une espèce pure peut ainsi s'exprimer par la formule chimique suivante  $(\text{MII}_{1-s}, \text{MIII}_s)^T(\text{MII}_{s/2}, \text{MIII}_{1-s/2})\text{O}_2(\text{O}^{2-})_4$ , où MII représente les cations divalents et MIII représente les cations trivalents [72].

Le modèle sélectionné pour représenter cette solution solide est le CEF. Ce modèle est choisi pour plusieurs raisons. En premier lieu, le CEF est le modèle choisi par plusieurs auteurs s'étant penchés sur la modélisation de ce système. Le système Fe-O, permettant de représenter l'hématite et la magnétite (deux spinelles de formule  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), a d'abord été modélisé par Sundman [28]. Decterov et al. [73] y ont inclus le zinc, pour modéliser le système Fe-Zn-O. Le système Fe-Al-Mg-O a ensuite été inclus au modèle par Jung et al. [74, 75]. Les systèmes Fe-Al-Ni-O ont été optimisés dans la solution spinelle par Prostakova [76]. Tel que mentionné, Shishin [56] a optimisé le système



Al-Ca-Cu-Fe-Mg-O et l'intégration de la spinelle du système Cu-Fe-Ni-Al-O se base sur ses travaux. En second lieu, le CEF est particulièrement adapté à la solution spinelle, puisqu'il permet de considérer des constituants chargés et ainsi de représenter l'inversion des spinelles. La solution spinelle du système Cu-Fe-Ni-Al-O est représentée de la manière suivante :  $(\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Al}^{3+})^{\text{T}}(\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Va})^{\text{O}_2}(\text{O}^{2-})_4$ , où Va représente une lacune sur les sites octaédriques.

La principale complexité de cette approche est que plus le système grossit, plus l'optimisation des spinelles qui y sont ajoutées est contrainte par celle des premiers systèmes optimisés. En d'autres termes, les degrés de liberté décroissent avec la croissance du système. Cela est une difficulté de taille, puisqu'elle peut obliger à faire des itérations sur l'optimisation des premiers systèmes optimisés afin de laisser la marge de manœuvre nécessaire à l'optimisation des systèmes subséquents. Cette démarche est fastidieuse, ce qui oblige souvent à fractionner la solution spinelle en plusieurs solutions distinctes dont chacune est vouée à une application donnée.

### CHAPITRE 3 DÉMARCHE ET ORGANISATION DU MÉMOIRE

Ce projet de recherche est mandaté par le consortium du projet CRSNG VLAB III (*Virtual Laboratory for the aluminum industry*), dont les partenaires industriels sont Rio Tinto Aluminium, Alcoa, Constellium et Hydro Aluminium. Il est principalement réalisé au CRCT (Centre de Recherche en Calcul Thermochimique). L'objectif global du projet est d'ajouter le Fe, le Cu et le Ni (composés et solutions) à la base de données thermodynamiques du système Al, Na, Ca // O, F. La présente recherche fait suite à celle d'Élizabeth Renaud, qui a ajouté les cations  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  au modèle. L'intégration partielle de  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$  au système Al-NaF-AlF<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> optimisé par Patrice Chartrand et Arthur Pelton a été effectué dans ce travail. Le présent projet se distingue par la réalisation de recherches expérimentales originales pour appuyer le développement du modèle thermodynamique. Cette démarche expérimentale est d'une grande valeur scientifique et permet d'améliorer la qualité du modèle thermodynamique associé. Par contre, la planification, la réalisation, l'analyse puis l'interprétation de ces travaux expérimentaux est une démarche laborieuse qui demande un investissement de temps conséquent. Conséquemment, l'intégration du cuivre au modèle est incomplète, en particulier concernant l'évaluation des interactions entre les espèces ioniques du cuivre et du fer et la modélisation des équilibres impliquant le cuivre dans des bains cryolithiques avec de l'alumine dissoute. Ces deux objectifs devront être poursuivis dans un travail ultérieur. Le nickel devra également être ajouté au modèle, ce qui permettra d'obtenir une représentation complète du système Al, Na, Ca, Fe, Cu, Ni // O, F englobant les espèces principales impliquées dans l'électrolyse de l'aluminium à partir d'anodes inertes. Ce chapitre présente la démarche suivie au cours de ce projet de recherche ainsi que l'organisation du mémoire.

La revue de la littérature a démontré que l'obtention de données expérimentales fiables et utiles sur le système Cu-F est difficile. Pourtant, une caractérisation rigoureuse des espèces pures est primordiale, puisque les énergies de Gibbs définies pour celles-ci ont un impact sur les systèmes d'ordres supérieurs qui en découlent. Dans ces circonstances, un plan d'expérience complémentaire à la recherche théorique a été intégré à la recherche afin d'optimiser le modèle thermodynamique du système Cu-Na-Al-O-F. Comme l'étude expérimentale des fluorures demande des moyens techniques adaptés, celle-ci devait s'effectuer au sein d'un laboratoire spécialisé et doté de l'équipement nécessaire à la préparation des échantillons et à la réalisation des mesures. Cela inclut la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse par diffraction aux rayons X (DRX) et la

microscopie électronique à balayage (MEB). Ces manipulations ont été effectuées au CNRS-CEMHTI (Centre National de la Recherche Scientifique – Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) situé à Orléans en France. De plus, Rio Tinto Aluminium Pechiney (Voreppe, France) a offert le support technique et financier nécessaire à l'aboutissement de la recherche expérimentale. Les résultats obtenus ont permis de :

- Comprendre les effets sur les équilibres de phases des impuretés oxydées contenues dans les échantillons de  $\text{CuF}_2$ ;
- Comparer les résultats de la présente recherche à ceux rapportés dans la littérature;
- Suggérer une nouvelle interprétation de certains résultats rapportés par des tiers auteurs;
- Choisir les fonctions thermodynamiques du  $\text{CuF}_2$  permettant d'obtenir la meilleure représentation des résultats expérimentaux de la recherche à l'aide de la modélisation thermodynamique;
- Explorer les systèmes binaires et ternaires  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$ ,  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$  et  $\text{NaF-Cu}_2\text{O}$  à des compositions précises.

Les systèmes ont été étudiés en conditions réductrices et neutres de manière à mieux caractériser la réactivité du  $\text{CuF}_2$  dans divers milieux. Un creuset de cuivre permet d'atteindre des conditions réductrices et est d'intérêt pour le développement d'anodes inertes contenant du cuivre métallique pur ou allié. Un creuset de platine permet quant à lui d'obtenir des conditions neutres, autant que possible. Le plan d'expérience, les contraintes associées à l'étude expérimentale des fluorures de cuivre et la validation des méthodes expérimentales développées sont présentées au Chapitre 4.

L'étude regroupant les résultats expérimentaux et l'optimisation de la base de données thermodynamique sur les systèmes impliquant les échantillons de  $\text{CuF}_2$  (les systèmes  $\text{CuF}_2\text{-Cu}$  et  $\text{CuF}_2\text{-Pt}$ ) sont présentés dans l'article du Chapitre 5. Dans cet article, la caractérisation thermodynamique de la phase gazeuse du système binaire  $\text{Cu-F}$  n'est pas présentée, par souci de simplification de l'analyse des résultats expérimentaux. Les propriétés optimisées des composés gazeux purs du système  $\text{Cu-F}$  sont présentées dans l'Annexe B. L'étude expérimentale et thermodynamique du système  $\text{Cu-Na-Al-O-F}$  est présentée au Chapitre 6. Un survol des solutions solides impliquant le cuivre et le fer est présenté dans l'Annexe D.

## CHAPITRE 4 DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE

Ce chapitre présente le plan d'expérience, où les objectifs de chaque test effectué sont expliqués dans le contexte de la problématique industrielle du développement des anodes inertes. Les techniques expérimentales principales utilisées dans ce travail sont décrites. La méthodologie expérimentale de l'étude est en grande partie décrite dans l'article (Chapitre 5), qui traite des mesures effectuées sur les systèmes  $\text{CuF}_2\text{-Cu}$  et  $\text{CuF}_2\text{-Pt}$ . Le lecteur est invité à s'y référer pour une description complète du développement et de la validation de la méthode. La même méthodologie s'applique pour toutes les mesures effectuées sur le système  $\text{Al-Na-Cu-O-F}$ . En supplément, ce chapitre présente des indications additionnelles sur les contraintes scientifiques et techniques justifiant certaines précautions nécessaires à une étude rigoureuse des systèmes de fluorures. Finalement, l'accent est mis sur des aspects sensibles de l'analyse des résultats.

### 4.1 Plan d'expérience

Le but de l'étude expérimentale de ce projet est de déterminer les températures des transitions de phases ainsi que leur nature, pour chaque système à l'étude. Le cœur de la démarche repose donc sur la technique de calorimétrie différentielle à balayage (DSC). La technique d'analyse de diffraction aux rayons X (DRX) est employée en amont et en aval des mesures de DSC, afin d'estimer la composition des réactifs et celle des résidus récupérés. Finalement, une caractérisation au microscope électronique à balayage (MEB) a été effectuée afin de mieux comprendre les mécanismes réactionnels du système  $\text{CuF}_2\text{-Pt}$ .

Le plan d'expérience est présenté au Tableau 4.1. Les objectifs initiaux pour chacun des tests y sont présentés, en plus des résultats inattendus au départ qui ont permis une meilleure compréhension des systèmes étudiés ou qui ont dirigés vers de nouvelles questions de recherche. Également, le plan d'expérience se divise en deux types de tests qui se définissent par la nature de l'information qui est recherchée :

- Les tests de nature fondamentale visant à définir les propriétés thermodynamiques du  $\text{CuF}_2$ ;
- Les tests de nature exploratoire visant à évaluer l'impact des fluorures de cuivre dans les conditions industrielles d'électrolyse de l'aluminium à partir d'anodes inertes.

Tableau 4.1: Plan d'expérience (les compositions sont données en pourcentages molaires)

| Nature du test | Système   | Creuset interne  | Objectifs initiaux  | Résultats inattendus  |
|----------------|---|------------------|---|---|
| Fondamentale   | <b>CuF<sub>2</sub></b><br>100% CuF <sub>2</sub> + impuretés   | Cu               | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Limite de solubilité du Cu</li> <li>• Stabilité ou non du CuF(s)</li> <li>• Déterminer T<sub>eutectique</sub></li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Caractérisation des effets des impuretés oxydées</li> <li>• Réactivité du bouchon en Ni avec la phase gazeuse</li> </ul>                     |
|                |   | Pt               | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Déterminer T<sub>fusion</sub></li> <li>• Confirmer la neutralité du platine</li> </ul>   |   |
| Exploratoire   | <b>CuF<sub>2</sub>-NaF</b><br>65% CuF <sub>2</sub><br>35% NaF   | Cu               | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Caractériser l'impact du milieu réducteur p/r au creuset inerte</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Présence de Na<sub>2</sub>CuF<sub>4</sub> dans les résidus</li> <li>• Présence d'une phase non identifiée dans les résidus</li> </ul>        |
|                |   | Pt               | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Valider T<sub>eutectique</sub> = 603°C</li> <li>• Valider la composition du liquide eutectique</li> <li>• Valider la stabilité du NaCu<sub>3</sub>F<sub>7</sub> et du NaCuF<sub>3</sub></li> </ul>   |   |
|                | <b>CuF<sub>2</sub>-(NaF-AlF<sub>3</sub>)<sub>RC=6.6</sub></b><br>1. 10% CuF <sub>2</sub><br>78% NaF<br>12% AlF <sub>3</sub><br>2. 25% CuF <sub>2</sub><br>65% NaF<br>10% AlF <sub>3</sub> | Cu<br>(1.)       | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Caractériser l'impact du milieu réducteur p/r au creuset inerte</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Abaissement de la température de transition <math>\alpha \rightarrow \beta</math> de la cryolithe (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>)</li> </ul> |
|                |   | Pt<br>(1. et 2.) | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Valider la formation d'un eutectique ternaire et évaluer sa température</li> <li>• Caractériser l'impact du CuF<sub>2</sub> sur la température du <i>liquidus</i></li> <li>• Caractériser l'impact de la teneur en CuF<sub>2</sub> du système</li> </ul> |   |
|                | <b>NaF-Cu<sub>2</sub>O</b><br>96% NaF<br>4% Cu <sub>2</sub> O   | Pt               | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Valider un modèle thermodynamique approximé</li> <li>• Formation ou non d'un liquide eutectique</li> <li>• Valider la tendance à l'immiscibilité dans la solution liquide</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Aucune phase oxydée n'est détectée dans le résidu (seulement NaF est présent)</li> </ul>   |

L'étude du  $\text{CuF}_2$  vise à effectuer la meilleure évaluation thermodynamique possible du système Cu-F, puisque celle-ci est fondamentale avant toute évaluation de systèmes d'ordres supérieurs. Quant à elle, l'étude du système  $\text{CuF}_2$ -NaF permet d'évaluer la stabilité du  $\text{CuF}_2$  dans un système binaire. De plus, à la composition testée, l'évaluation de ce système vise à confirmer la présence de deux composés intermédiaires, soient le  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  et le  $\text{NaCuF}_3$ . Le premier est d'un intérêt particulier, en raison de sa structure cristalline qui est très près de celle de la weberite orthorhombique. Ce composé pourrait ainsi être partiellement soluble dans ce composé. Concrètement, cela signifie que du Cu pourrait s'accumuler dans la weberite qui se situe dans la gelée protectrice des murs de la cellule d'électrolyse. Troisièmement, on se rapproche des conditions industrielles d'électrolyse avec l'étude du système ternaire  $\text{CuF}_2$ -NaF- $\text{AlF}_3$ . Un ratio cryolithique de 6.6 a été étudié, puisque sans la présence du  $\text{CuF}_2$ , la température du *liquidus* du système NaF- $\text{AlF}_3$  est plus élevée qu'à des ratios autour de 2.2, ceux généralement ciblés dans l'industrie. Ce choix a été fait de manière à pouvoir mieux observer l'effet du  $\text{CuF}_2$  sur le système, c.-à-d. en observant une zone d'équilibre entre des phases solides et une phase liquide plus large. Finalement, l'étude du système NaF- $\text{Cu}_2\text{O}$  permet de considérer la présence d'oxyde de cuivre dans les systèmes fluorés.

## 4.2 Description des techniques expérimentales

Cette section présente une description théorique des techniques de caractérisation employées pour réaliser cette recherche.

### 4.2.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)<sup>2</sup>

La calorimétrie différentielle à balayage (*anglais : Differential Scanning Calorimetry*) est une technique expérimentale d'analyse thermique largement utilisée, dont les appareils commerciaux permettent de facilement obtenir des données sur les transitions de phases pour un large éventail d'échantillons. En outre, ces appareils sont directement reliés à un ordinateur et un logiciel

---

<sup>2</sup> Le principe général de fonctionnement de la DSC est décrit dans l'article à la Sous-section 5.2.2. Le lecteur est invité à s'y référer APRÈS avoir lu cette section.

d'analyse permet un traitement instantané des résultats. Bien qu'étant une technique standardisée, la nature de l'échantillon peut exiger de l'expérimentateur qu'il effectue un choix adapté de creuset, de prétraitement thermique de l'échantillon, de programme ou de méthode d'analyse du signal. Lorsque l'échantillon à l'étude requiert des précautions particulières, une analyse de DSC de qualité se démarque par la flexibilité des expérimentateurs à déroger des procédures standard et d'établir une méthode sur mesure [77].

L'appareil de DSC (Setaram Multi HTC 96) utilisé dans le cadre de cette recherche est composé d'un détecteur en alumine comprenant deux compartiments à creusets étroitement disposés, soient un compartiment pour le creuset contenant l'échantillon et un second pour le creuset contenant la référence d'alumine. Les deux creusets ont été chauffés simultanément jusqu'à une température maximale, puis refroidis aux taux de chauffe/refroidissement programmés. Le flux de chaleur entre l'échantillon et la référence est mesuré et enregistré avec une série de thermocouples de type B. La température de l'échantillon est également enregistrée. Une transition de phases est détectée lorsqu'un pic est formé dans le signal du flux de chaleur en fonction de la température de l'échantillon. Pour limiter au maximum le bruit dans le signal du flux de chaleur, les deux creusets utilisés pour contenir l'échantillon et la référence doivent être de même nature et dimensions.

Comme mentionnées à la Sous-section 2.2.1, les études issues de la littérature portant sur les transitions de phases du  $\text{CuF}_2$  ont été effectuées à l'aide de la technique d'analyse thermique différentielle (*anglais : Differential Thermal Analysis*). Pour cette technique, comme pour la DSC, l'échantillon et la référence sont chauffés dans le même four. La différence principale entre l'ATD et la DSC consiste en l'arrangement des thermocouples (Figure 4.2). Pour l'ATD, on mesure la différence de potentiel entre les fils A en connectant les fils B ensemble. Dans le cas de la DSC, les fils A relient les deux creusets ensemble. On mesure alors la différence de potentiel entre les deux fils B. La conséquence de cette différence d'agencement est que, pour la DSC, la différence de température entre l'échantillon et la référence est plus petite, étant donné que les deux creusets sont reliés par un/des fil(s) métallique(s) dont la conductivité thermique est élevée. De plus, le flux de chaleur entre les deux creusets est directement proportionnel à la différence de potentiel mesurée. Ainsi, la DSC est généralement une technique plus précise pour évaluer l'enthalpie d'une transition de phases, en intégrant l'aire sous un pic de transition. Cependant, comme le but de la présente recherche expérimentale est d'obtenir les températures de transition plutôt que les

enthalpies de ces dernières, les études d'ATD rapportées précédemment peuvent être comparées à l'actuelle étude qualitative de DSC [77].

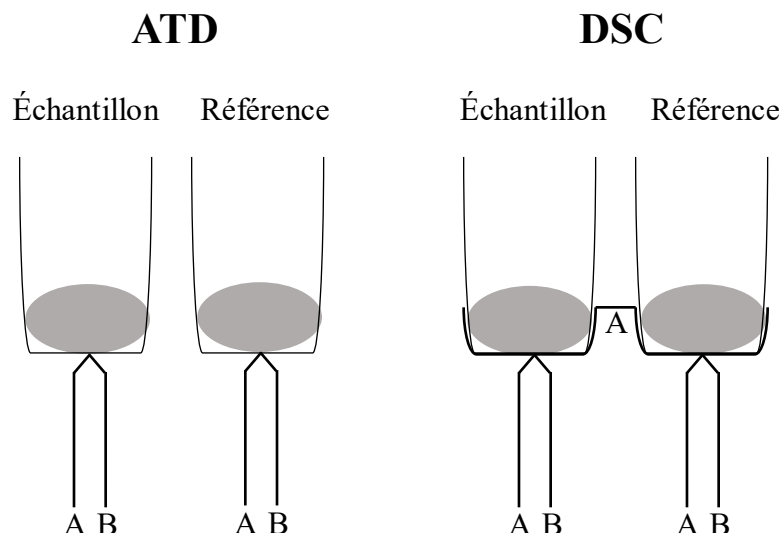


Figure 4.1: Schéma de l'organisation géométrique de l'ATD et de celle de la DSC [77].

Afin d'assurer la plus grande précision possible lors des mesures de DSC et de compenser le retard de l'appareil, ce dernier doit être calibré avant son utilisation. Pour cela, différents métaux purs sont testés. Les métaux sont choisis en raison de la simplicité de leurs courbes de capacité calorifique en fonction de la température, dont la fusion est une transition de premier ordre. Il est essentiel de choisir un ensemble de métaux dont les températures de fusion couvrent entièrement et uniformément, autant que possible, tout l'intervalle de température de l'étude. Cette procédure doit être répétée après chaque changement de capteur. De plus, lorsqu'un nouveau creuset est utilisé, celui-ci doit être calibré avec des métaux ou d'autres espèces connues chimiquement stables avec le creuset [77]. Finalement, avant la réalisation d'un test, un premier cycle « à blanc » doit être effectué en suivant un programme identique à celui prévu pour le test, mais avec un creuset vide du côté « échantillon ». Cette procédure permet d'évaluer le bruit dans le signal étant attribuable au creuset. Ce signal peut ensuite être soustrait à ceux des mesures subséquentes pour isoler les effets thermiques dus à l'échantillon à ceux dus au creuset.



Le choix d'un programme adapté est également d'une grande importance pour les résultats obtenus par DSC. L'aspect le plus important à considérer est le taux de chauffe et de refroidissement. Généralement, plus le taux de chauffe est petit, plus le système s'approche de l'équilibre, permettant de limiter le retard associé aux aspects cinétiques du transfert thermique. Par contre, des taux de chauffe ou de refroidissement lents réduisent l'écart de température entre les creusets de l'échantillon et de la référence, ce qui se traduit en une diminution de l'intensité des pics. Certaines transitions peu énergétiques peuvent alors ne pas être détectées si les taux de chauffe et de refroidissement sont trop petits. Cela est d'autant plus vrai lorsque la résistance thermique du creuset est élevée (paroi épaisse ou multicouche, choix de matériaux de faible conductivité thermique) [77].

Plusieurs méthodes existent pour déterminer la température du début d'une transition de phases (*anglais : onset temperature*) par DSC. Boettinger et al. [77] recommandent d'utiliser la technique de la première déviation perceptible de la ligne de base pour l'identification du *solidus* des alliages métalliques. La méthode d'analyse la plus répandue est la « méthode des tangentes ». Avec cette méthode, la température de la transition de phases est définie par l'intersection entre l'extrapolation de la section linéaire du pic de fusion et la ligne de base, tel qu'illustré dans la Figure 4.2. Cette méthode peut être utilisée autant pour déterminer le début (*anglais : onset*) que la fin (*anglais : endpoint*) du pic d'une transition de phases. Dans le cas d'une fusion, la température du début de la transition de phases permet d'évaluer le *solidus*, tandis que celle de la fin d'une transition permet d'évaluer le *liquidus*. Le problème avec la méthode des tangentes est qu'elle n'est pas standardisée et que l'incertitude y étant associée est difficile à évaluer [78]. Par contre, elle est facile à réaliser avec un logiciel spécialisé d'analyse de signal. Dans le cadre de la présente étude, le bruit dans le signal et les déviations de la ligne de base rendaient la détermination de la température de la première déviation de la ligne de base hasardeuse dans plusieurs cas. C'est pourquoi la méthode de la tangente est celle choisie pour déterminer la température du début de la fusion, malgré les réserves soulevées Boettinger et al. par rapport à cette méthode. De plus, Pedersen et al. [79] ont démontré que, lorsqu'évaluée avec la méthode des tangentes, la température du début de la fusion n'est pas affectée par le taux de chauffe, contrairement à celle de la fin de la fusion. Conséquemment, pour la présente étude, plutôt que d'évaluer le *liquidus* avec la fin de la transition au cours du chauffage, la transition au refroidissement a été évaluée avec la méthode des tangentes. De cette façon, les erreurs potentielles causées par le choix du taux de chauffe sont évitées.

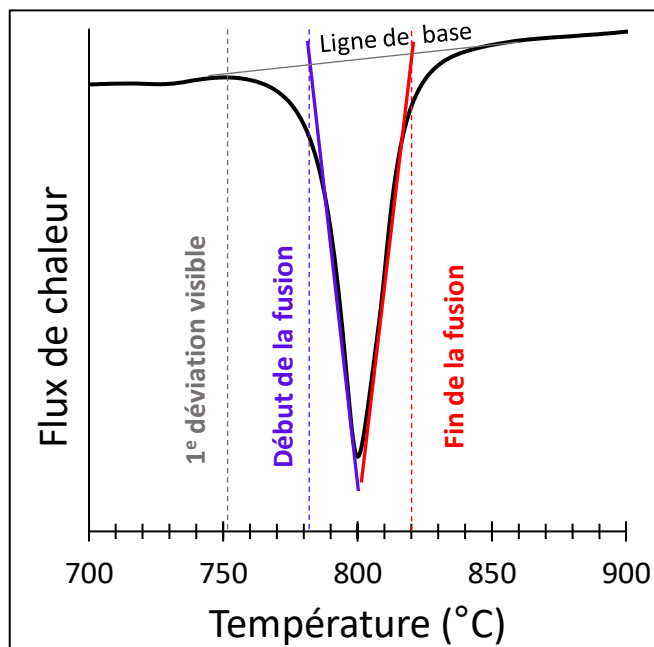


Figure 4.2: Comparaison des méthodes d’analyse du signal de DSC pour une fusion. De gauche à droite : Détermination du *solidus* avec la méthode de la 1<sup>re</sup> déviation visible de la ligne de base (en gris); Détermination du *solidus* avec la méthode des tangentes (en bleu); Détermination du *liquidus* avec la méthode des tangentes (en rouge).

#### 4.2.2 Diffractométrie aux rayons X (DRX) sur poudres<sup>3</sup>

Le principe de la diffraction aux rayons X se base sur la loi de Bragg [80] :

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (4-1)$$

La longueur d’onde  $\lambda$  est spécifique aux rayons X du montage expérimental qui irradie l’échantillon. « d » correspond à la distance entre deux plans parallèles d’atomes et  $\theta$  est l’angle des rayons X qui irradie l’échantillon.

---

<sup>3</sup> La technique d’analyse DRX spécifique à la présente étude est décrite dans l’article à la Sous-section 5.2.4. Le lecteur est invité à s’y référer APRÈS avoir lu cette section.

La définition de « diffraction » est la suivante:

Déviations de la direction de propagation d'un rayonnement, déterminé par la nature ondulatoire de celui-ci, et se produisant lorsque le rayonnement frise un obstacle, ou qu'il est absorbé par lui et réémis immédiatement et sans changement de fréquence. (tiré de *Terminum plus* [81])

Dans le cas spécifique aux études cristallographiques par rayons X, ces derniers irradient un réseau cristallin dont les atomes sont distribués sur les sous-réseaux de manière périodique, ce qui permet une diffusion cohérente du rayonnement. Lors d'une irradiation aux rayons X, la diffraction a lieu lorsque la loi de Bragg est respectée pour des angles d'irradiation  $\Theta$  spécifiques, c.-à-d. lorsque chaque atome d'un plan diffuse les rayons X de manière concertée en réémettant des ondes générant des interférences constructives. Le rayon diffracté est ensuite capté par un détecteur à un angle  $2\Theta$ , qui correspond à l'angle entre le prolongement des rayons X incidents et le rayon diffracté. Comme la longueur d'onde  $\lambda$  et l'angle  $\Theta$  sont connus, la distance « d » entre les plans parallèles d'atomes peut être déterminée [82].

On obtient la signature d'un cristal pur en faisant un balayage sur une gamme donnée d'angles  $2\Theta$ , laquelle est composée de pics correspondant à tous les plans d'atomes du cristal. Les pics ont une intensité différente dépendamment de la nature des atomes composant la maille élémentaire du cristal. La position des pics sur l'axe linéaire  $2\Theta$ , ainsi que leur intensité relative, permet d'obtenir un diffractogramme qui est unique pour chaque corps cristallin pur [82].

Dans le cas où l'échantillon est sous forme de poudre, les cristaux sont distribués dans toutes les orientations possibles. Néanmoins, si l'échantillon contient de l'ordre de  $10^{10}$  particules ayant une distribution de tailles inférieure à  $10\text{ }\mu\text{m}$ , un nombre suffisant de cristaux seront correctement orientés et permettront de détecter les pics de diffraction. De plus, en faisant tourner l'échantillon sur lui-même au cours de la collecte de données, il est possible d'irradier une plus grande surface du film de poudre et d'ainsi augmenter la taille de l'échantillon effectif étudié. Cela permet d'obtenir un résultat statistiquement significatif. La technique d'analyse DRX sur poudres est très utile pour identifier les phases cristallisées présentes dans un échantillon, car le mélange de cristaux donne un diffractogramme où les pics de chacune des phases se superposent [82]. Une estimation quantitative de la proportion de chaque phase identifiée est alors possible, car l'intensité relative  $I_{(hkl)\alpha}$  de chaque pic d'une phase «  $\alpha$  » donnée peut être déterminée à partir de l'équation suivante :

$$I_{(hkl)\alpha} = \frac{K_e K_{(hkl)\alpha} X_\alpha}{\rho_\alpha (\mu/\rho)_s} \quad (4-2)$$

Où  $X_\alpha$  est la fraction massique de la phase «  $\alpha$  » dans l'échantillon,  $K_e$  est une constante relative au montage expérimental de l'appareil,  $K_{(hkl)\alpha}$  est une constante spécifique à la phase «  $\alpha$  »,  $\rho_\alpha$  est la masse volumique de la phase «  $\alpha$  » et  $(\mu/\rho)_s$  est l'absorption massique de l'échantillon [83].

### 4.3 Contraintes expérimentales

Les contraintes expérimentales majeures du plan d'expérience présenté à la Section 4.1 sont reliées aux propriétés du  $\text{CuF}_2$ . Ce composé est un fluorure volatil, peu stable (corrosif) et faiblement hygroscopique. Ces propriétés du  $\text{CuF}_2$  requièrent certaines précautions pour assurer la sécurité des expérimentateurs et l'intégrité des appareils de mesures, tout en assurant une démarche expérimentale assurant des résultats fiables. Le Tableau 4.2 résume et caractérise les propriétés contraignantes associées à l'étude expérimentale du  $\text{CuF}_2$  et propose des mesures de contingence possibles pour les mitiger.

Tableau 4.2: Considérations pour l'étude à haute température de systèmes chimiques impliquant le  $\text{CuF}_2$

| Propriété contraignante         | Caractérisation   | Précaution  |
|---------------------------------|---|---|
| Volatilité                      | L'étude du $\text{CuF}_2$ à haute température en système ouvert a démontré une perte de masse rapide [31-34]            | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Système fermé</li> <li>• Système de captation des vapeurs</li> </ul>   |
| Faible stabilité et corrosivité | Le $\text{CuF}_2$ est un des fluorures les moins stables, selon la séquence d'Ellingham des fluorures de la Figure 4.3. | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Creuset fait de métaux nobles</li> <li>• Système fermé et étanche pour éviter la contamination des appareils de mesure</li> </ul>  |
| Hygroscopicité                  | Gain de masse de 3% d'un échantillon de $\text{CuF}_2$ exposé à l'air ambiant pendant 21h (voir Section 4.4)            | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Manipuler en boîte à gants</li> <li>• Exposer l'échantillon à un courant de <math>\text{HF(g)}</math></li> <li>• Passer à l'étuve</li> <li>• Effectuer un traitement thermique [47]</li> </ul> |

Premièrement, la volatilisation de l'échantillon est importante à haute température, près du point de fusion du  $\text{CuF}_2$ . Le gaz est notamment composé de  $\text{CuF}$ , de  $\text{CuF}_2$ , de  $\text{Cu}_2\text{F}_4$  et de polymères de  $\text{CuF}$  ( $\text{Cu}_2\text{F}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{F}_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{F}_4$  et  $\text{Cu}_5\text{F}_5$ ) [34]. Cela rend difficile d'étudier le  $\text{CuF}_2$  en creuset ouvert sans encourir d'importantes pertes de masse de l'échantillon. De plus, la libération de ce gaz risque de contaminer les appareils d'analyse thermique (ATD ou DSC), dont plusieurs constituants et capteurs sont vulnérables à la corrosion. Il est donc nécessaire d'effectuer les mesures à haute température sur le  $\text{CuF}_2$  dans des ampoules scellées ou des capsules fermées.

Deuxièmement, les fluorures de cuivre sont peu stables par rapport aux autres fluorures. Cela ajoute une contrainte supplémentaire quant au choix de creuset pour contenir le  $\text{CuF}_2$ , tout en évitant la réduction de ce dernier par le creuset. Pour les analyses thermiques, les creusets (ou les revêtements internes) utilisés sont généralement l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), la zircone ( $\text{ZrO}_2$ ), l'yttria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) ou le graphite (C) [77]. La Figure 4.3 présente la séquence d'Ellingham des fluorures de différents métaux entrant dans la composition des creusets les plus souvent utilisés à des fins d'analyses thermiques, sous la forme d'oxydes ou de nitrures. Dans ce diagramme sont présentées les variations d'énergie de Gibbs pour différentes réactions de formation de fluorures à partir d'une mole de fluorure gazeux  $\text{F}_2$  en fonction de la température. Les courbes associées aux réactions de formation de  $\text{CuF}$  et de  $\text{CuF}_2$  par fluoration directe du cuivre sont calculées à partir des énergies de Gibbs des composés purs, tels que définis dans le présent travail (Table 5.2). Toutes les autres courbes présentées dans la Figure 4.3 sont calculées à partir de la base de données FactPS disponible avec le logiciel FactSage™ [14-16]. Il est possible de comparer les stabilités relatives des espèces fluorées à différentes températures grâce au diagramme de la Figure 4.3. Par exemple, on pourrait considérer un creuset de nitrure de bore (BN), ce matériau étant souvent choisi comme creuset pour l'étude des fluorures. Cependant, comme la courbe de l'énergie de Gibbs de formation calculée du  $\text{BF}_3$  est située sous celle du  $\text{CuF}_2$  pour toutes températures entre 0 et  $1500^\circ\text{C}$ , le fluorure de bore est plus stable que les fluorures de cuivre. Le BN n'est donc pas un matériau de creuset adéquat pour l'étude du  $\text{CuF}_2$ .

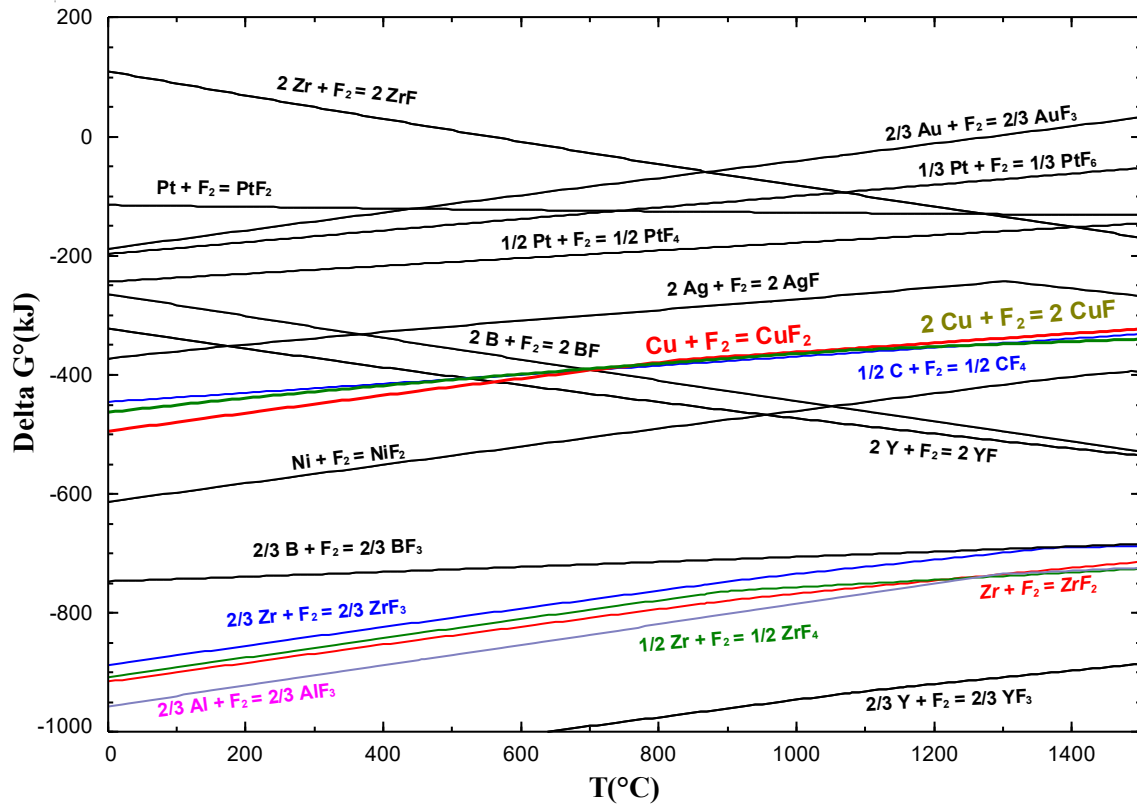
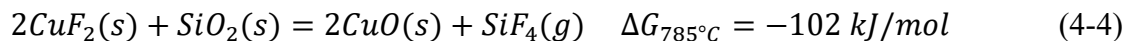


Figure 4.3: Séquence d'Ellingham des fluorures.

De plus, le creuset en  $\text{CaF}_2$  avec de la poudre de quartz ( $\text{SiO}_2$ ) utilisé par Haendler et al. [32] (Sous-section 2.2.1) n'est pas stable en présence de  $\text{CuF}_2$ . En effet si on s'intéresse aux deux réactions suivantes à  $785^\circ\text{C}$ , soit la température de fusion du  $\text{CuF}_2$  rapportée par Haendler et al., on constate que l'énergie de Gibbs est négative dans les deux cas. Il serait donc possible que le creuset ait réagi avec l'échantillon de  $\text{CuF}_2$ . La température de fusion du  $\text{CuF}_2$  mesurée par ce groupe pourrait plutôt être la température d'un certain eutectique binaire ou ternaire formé dans le système  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Si} // \text{F}$ .



Troisièmement, le  $\text{CuF}_2$  a été identifié comme étant un composé hygroscopique par plusieurs auteurs [31, 32, 34, 49, 53]. Cette propriété apparait sur les fiches des fournisseurs de ce réactif. En préparation de cette étude expérimentale, cette propriété du  $\text{CuF}_2$  a été évaluée. Il apparait que le  $\text{CuF}_2$  est un composé faiblement hygroscopique, qui s'hydrate pour former du  $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

(détails en ANNEXE A). Lorsque cet hydrate est chauffé, il se décompose sous la forme de  $\text{CuO}$  [34] pouvant se réduire partiellement ou totalement en  $\text{Cu}_2\text{O}$  en fonction des conditions du milieu. La présence d'oxyde(s) fait dévier la composition globale du système par rapport au joint binaire  $\text{Cu-F}$ . Plus l'absorption d'eau de la substance pure est importante, plus les résultats d'une analyse thermique sont biaisés, puisqu'ils témoignent d'équilibres ternaires du système  $\text{Cu-O-F}$  et non des équilibres binaires à l'étude. Un autre inconvénient majeur de l'absorption d'eau par l'échantillon est la réaction à haute température de l'eau avec l'échantillon fluoré pour former de  $\text{HF(g)}$ . Cela est problématique lors de la montée en température, car chaque mole d' $\text{H}_2\text{O}$  du système réagit pour former deux moles d' $\text{HF(g)}$ . Dans le cas d'un système fermé, cette réaction cause une augmentation de la pression interne. À ce facteur, on ajoute la dilatation du gaz inerte présent initialement dans le système et la tension de vapeur de l'échantillon à haute température, qui ont chacun un impact sur la pression. Une pression du système élevée augmente les risques de fuites gazeuses, ce qui est dangereux pour la sécurité de l'expérimentateur en raison de la nature toxique de  $\text{HF(g)}$ . Effectivement, les accidents reliés à  $\text{HF}$ , autant par contact cutané que par inhalation, représentent le plus haut facteur de risque en laboratoire [84]. Des précautions par rapport à ce risque sont donc incontournables.

Diverses précautions sont possibles pour prévenir l'absorption d'eau par l'échantillon : manipulation et réalisation des tests sous atmosphère inerte d'azote ou d'argon (manipulation en boîte à gants, flux de gaz inerte constant lors des tests), exposition à  $\text{HF(g)}$  et/ou passage à l'étuve à environ  $110^\circ\text{C}$  pendant plusieurs heures avant la réalisation des essais. Une caractérisation chimique par DRX des échantillons avant et après les manipulations pour mesurer le contenu en oxygène de l'échantillon est essentielle. Si des hydrates ou des hydroxyfluorures de  $\text{CuF}_2$  sont détectés dans le réactif, un traitement thermique peut être effectué (Réactions 2-16 à 2-18).

Toutes ces contraintes rendent nécessaire d'étudier le  $\text{CuF}_2$  dans une cellule fermée spécialement conçue à cet effet et aux dimensions du détecteur utilisé. Par exemple, pour l'étude par DSC des fluorures, le groupe de Beneš et al. [85] a développé une technique innovante d'encapsulation des fluorures résistante au gonflement. Il s'agit d'une cellule composée d'un creuset en acier inoxydable, scellée par un bouchon en nickel et une bague en inox et fermée par un boulon en acier. Les critères de conception, de fabrication et d'utilisation en DSC de ce type de capsule seront abordés plus en détail aux Sections 4.4 et 5.2.3.

## 4.4 Validation de la méthode expérimentale

Le design de la cellule fermée développé par Beneš et al. [85] pour l'étude des fluorures par DSC a été adapté pour contenir les échantillons de la présente recherche. En raison de la réactivité du  $\text{CuF}_2$  décrite à la Section 4.3, seuls des métaux nobles peuvent être choisis pour contenir le  $\text{CuF}_2$  à haute température sans décomposer ce dernier. Le platine a donc été choisi comme creuset interne inerte. Un creuset interne de cuivre a également été prévu pour étudier l'effet de conditions réductrices sur les équilibres de phases des systèmes à l'étude. Finalement, l'Inconel 600 a été préféré à l'acier inoxydable pour limiter le frittage du boulon avec le corps du creuset en espérant ainsi pouvoir utiliser les cellules plusieurs fois. Des photos des pièces du creuset sont présentées sur la Figure 4.4. Étant donné que les modifications au design de Beneš et al. sont significatives, la performance de la cellule sur le plan de l'étanchéité, de la précision et de la sensibilité en DSC devaient être validées. Finalement, la qualité des réactifs ( $\text{CuF}_2$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{AlF}_3$ ) devait être analysée, pour minimiser le risque de réactions parasites lors de l'étude des échantillons.

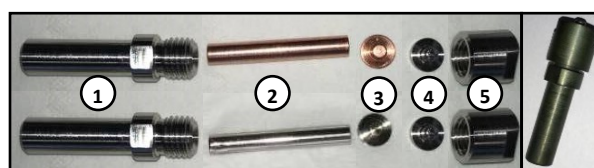
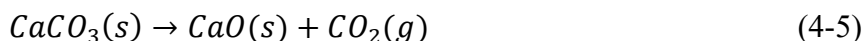


Figure 4.4 : Cellule fermée pour étude DSC. À gauche : ① Creusets en inconel. ② Creusets internes en Cu (haut) ou en Pt. (bas) ③ Bouchons en Cu (haut) ou en Ni (bas). ④ Bagues en inconel. ⑤ Boulons en inconel. À droite : cellule oxydée après le chauffage à 1000°C.

Le premier test effectué visait à valider l'étanchéité de la cellule, pour chacun des deux ensembles présentés à la Figure 4.4. L'objectif est que la cellule puisse supporter une pression interne d'environ 10 atm sans fuite (c.-à-d. sans pertes de masse) et sans déformation. Dans un premier temps, l'ensemble comprenant le creuset interne et le bouchon en cuivre (celui du haut dans la Figure 4.4) a été chauffé dans un four tubulaire avec 20 mg de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) à l'intérieur, sous un balayage d'argon de grade 2. Après une rampe de chauffage de 10°C/min, une température de 1000°C est atteinte et maintenue pendant une heure. La calcite a été choisie pour faire ce test, car la réaction de calcination a lieu à haute température :





Cette décomposition du  $\text{CaCO}_3$  émet du  $\text{CO}_2(g)$ , faisant augmenter la pression du système. En système fermé, avec 20 mg de calcite et considérant le volume interne de la cellule, la pression estimée à  $1000^\circ\text{C}$  est de 8,5 atm. Après un premier test en four infructueux en raison d'une imprécision d'usinage (pertes de 44,5% de la masse de  $\text{CaCO}_3$ ), un second test a démontré une étanchéité satisfaisante (pertes de 6%). Ces essais ont aussi permis d'observer le comportement de la cellule à haute température. Après refroidissement, la cellule récupérée était recouverte d'une couche de corrosion verte (voir Figure 4.4 à droite). Il s'agit probablement de l'oxydation du chrome présent dans l'alliage d'Inconel due à la présence de 2 ppm d' $\text{O}_2$  dans l'argon. De plus, il n'a pas été possible de dévisser la cellule sans l'endommager, cette dernière étant à usage unique.

Dans un deuxième temps, l'étanchéité de l'ensemble comprenant le creuset interne de platine et le bouchon de nickel a été validée. Pour éviter de consommer une cellule pour ce test, et considérant le coût élevé du creuset interne de platine, ce dernier s'est effectué avec l'échantillon contenant 10% molaire de  $\text{CuF}_2$  du système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$ . Les conditions du test sont identiques à celles du test d'étanchéité effectué dans la première cellule. Comme aucune perte de masse n'est observée pour ce test, la cellule est jugée parfaitement étanche et est directement utilisée en DSC pour le 1<sup>er</sup> cycle de l'échantillon  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$ . Ce 1<sup>er</sup> cycle de DSC correspond donc au 2<sup>e</sup> cycle de fusion/cristallisation de l'échantillon.

Le deuxième test effectué sur les cellules visait à valider leur précision et leur sensibilité lors des mesures de DSC effectuées. Ce test est décrit et discuté à la Section 5.2.3.

Le dernier élément qui a été validé avant d'entreprendre les mesures de DSC est la pureté des réactifs. La pureté indiquée par le fournisseur pour le  $\text{CuF}_2$ , le  $\text{NaF}$  et l' $\text{AlF}_3$  anhydre est dosée par rapport aux espèces métalliques. La contamination possible de l'échantillon par l'hydrogène ou l'oxygène n'est pas indiquée par le fournisseur, mais doit être caractérisée pour la suite des tests, tel qu'expliqué à la Section 4.3. Les trois réactifs fluorés du plan d'expérience ont été caractérisés par analyse de DRX. Pour prévenir leur hydratation par l'humidité de l'air en cours d'analyse, les échantillons ont été préparés en boîte à gants et déposés sur un porte-échantillon équipé d'un dôme étanche, selon la méthodologie décrite à la Section 5.2.4. Les résultats des analyses DRX montrent que le  $\text{NaF}$  et l' $\text{AlF}_3$  sont purs dans les limites de détection de l'appareil, soit 2% massique. Quant au  $\text{CuF}_2$ , une contamination par un hydroxyfluorure, le  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{F}_3$ , à une teneur d'environ 15%

massique est mesurée. Les impuretés présentes dans le  $\text{CuF}_2$  causent une augmentation de la pression à l'intérieur de la capsule, pouvant compromettre son étanchéité. Ce phénomène est estimé à la Figure 4.5, présentant la pression estimée du système pendant les mesures de DSC pour un échantillon de  $\text{CuF}_2$  étudié dans un creuset inerte de cuivre. Ces estimations sont obtenues à l'aide de calculs d'équilibre effectués avec FactSage™, en considérant le modèle thermodynamique optimisé du présent travail. Sur cette figure, la présence d'hydroxyfluorure dans le réactif de  $\text{CuF}_2$ , bien que moins dommageable que l'hydrate de  $\text{CuF}_2$ , oblige à effectuer un traitement thermique permettant d'éliminer l' $\text{HF}$  volatil avant la préparation des échantillons, pour éviter une augmentation drastique de la pression. Ce traitement thermique est décrit à la Section 5.2.1.

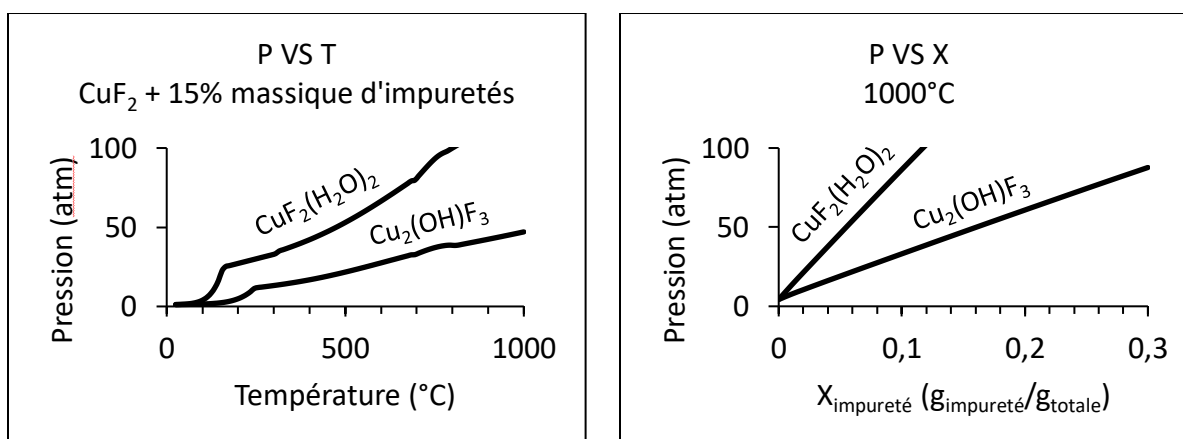


Figure 4.5: Estimation de la pression interne de la cellule, pour un volume constant de  $0.19 \text{ cm}^3$  contenant  $0.3 \text{ mg}$  d'Ar et un échantillon de  $100 \text{ mg}$  de  $\text{CuF}_2$  contaminé par un hydroxyfluorure ( $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{F}_3$ ) ou un hydrate ( $\text{CuF}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ). À gauche : Pression du système en fonction de la température et de l'impureté pour une contamination de 15% massique du  $\text{CuF}_2$ . À droite : Pression du système en fonction de la teneur d'une impureté à  $1000^\circ\text{C}$ .

La pureté du  $\text{Cu}_2\text{O}$  n'a pas été caractérisée, car ce dernier est présent en minorité dans l'échantillon  $\text{NaF-Cu}_2\text{O}$  et qu'il ne risque pas de former d'hydrates.

## **CHAPITRE 5     ARTICLE 1: EXPERIMENTAL AND THERMODYNAMIC ASSESSMENT OF THE FLUORIDE-RICH REGION OF THE Cu-O-F SYSTEM<sup>4</sup>**

Frédéric Deschênes-Allard<sup>1</sup>, Christian Robelin<sup>1</sup>, Didier Zanghi<sup>2</sup>, Sylvie Bouvet<sup>3</sup>, Sandra Ory<sup>2</sup>, Emmanuel Véron<sup>2</sup>, Kelly Machado<sup>2</sup>, Catherine Bessada<sup>2</sup>, Patrice Chartrand<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Centre de Recherche en Calcul Thermochimique (CRCT), Polytechnique Montréal, Montréal (Québec), Canada H3C 3A7

<sup>2</sup>Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (CEMHTI), 1D avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans cedex 2, France

<sup>3</sup>Rio Tinto Aluminium, Aluval, 725, rue Aristide Bergès, BP 07, 38341 Voreppe, France

Article soumis à la revue « Thermochemica Acta »

---

<sup>4</sup> L'évaluation thermodynamique de la phase gazeuse du système Cu-F est présentée dans l'Annexe B.

## KEYWORDS

Copper Fluorides, Copper Oxides, DSC Measurements, Thermodynamic Modeling, Aluminum Electrolysis, Inert Anodes.

## ABSTRACT

A thermodynamic evaluation and optimization of the CALPHAD type of the Cu-O-F system, together with phase diagram measurements, are considered in the present work as the first step towards a complete evaluation of Cu in the multicomponent system Cu-Fe-Ni-Na-Al-Ca-O-F. Differential Scanning Calorimetry (DSC) experiments were conducted using a closed crucible to identify the phase transitions in the  $\text{CuF}_2$ -Cu and  $\text{CuF}_2$ -Pt systems in the presence of oxide impurities. The thermograms and the diffractograms (X-Ray Diffraction (XRD)) showed that reactions occurred in both systems, where the CuO impurity from the  $\text{CuF}_2$  reactant led to the formation of  $\text{Cu}_2\text{O}$  after three or four runs. All new model parameters of the fluoride-rich region of the Cu-O-F system were optimized based on this study's experimental results. Measured and calculated results are in good agreement and provide a new interpretation of the phase transitions reported in the literature.

## 5.1 Introduction

Thermodynamic and phase equilibria modelling with the CALPHAD method (CALculation of PHase Diagrams) [17] is a powerful tool for material and metallurgical researchers for designing materials. The resulting optimized databases for the solutions and the pure substances can be particularly useful for the development of inert anodes for the aluminum reduction process, owing to the lack of experimental measurements on the phase equilibria for the involved systems. Inert anodes, in replacement of the current prebaked carbon anodes, reduce alumina without CO<sub>2</sub> emissions. One of the factors limiting the spreading of that technology at the industrial scale is related to the corrosion of the anodes during the electrolysis in the molten fluoride bath that limits the lifetime of the inert anodes prototype [86]. Therefore, a reliable thermodynamic database, especially optimized for the aluminum electrolysis with inert anodes, appears useful to properly understand the formation mechanisms of the corrosion products.

Promising candidates as suitable inert anode are cermets materials (CERamic and METal composite). Most proposed compositions are based on different proportions of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiO and Cu [87]. The immersion of these materials in the cryolite bath would introduce additional amounts of Fe, Cu and Ni in the chemical system that must be considered to satisfactorily model the process of the aluminum electrolysis with inert anodes. Accordingly, based on the thermodynamic modeling of the Na-Al-Ca-F-O system of Chartrand and Pelton [18], Renaud [19] added Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> to the thermodynamic model to consider the FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeF<sub>2</sub> and FeF<sub>3</sub> species. Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> remain to be included for a global evaluation of the system. The present paper describes the experimental and thermodynamic assessment of the chemical system consisting of the Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, O<sup>2-</sup> and F<sup>-</sup> ions, which considers the CuF<sub>2</sub>, CuF, Cu<sub>2</sub>O and CuO species.

The scope of this study is the development of a thermodynamic model for the fluoride-rich region of the Cu-O-F ternary system, which is required for the thermodynamic modeling of higher-order systems, in agreement with the CALPHAD method [17]. Numerous experimental data and thermodynamic databases are available for the Cu-O binary subsystem (Cu-CuO) [55, 57]. This is not the case for the Cu-F subsystem, for which few authors have published experimental studies on the thermodynamic properties and on phase diagram measurements [31-34]. The Samouël et al. [48-50] group of researchers published phase diagram measurements by DTA for various binary systems involving CuF<sub>2</sub>. Many of these results are in disagreement about the evaluation of the enthalpy and temperature of fusion of CuF<sub>2</sub> and the existence of stable CuF in the solid state. This is mainly due to the difficulty to perform experiments on

$\text{CuF}_2$ , which is quite unstable, volatile when heated, slightly hygroscopic and prompt to be contaminated by oxides. Disagreements between authors are also found in the literature concerning the crystal structure of  $\text{CuF}_2$  [35-37]. In Sections 5.3 and 5.4, these studies will be evaluated and compared with the present work. It is important to note that copper fluorides may play an important role in the aluminum cell phase equilibria. Indeed, Lorentsen [11] reported that dissolved “Cu(I) seems to form mainly  $\text{CuF}$  at low alumina content [...] likewise, Cu(II) seems to form  $\text{CuF}_2$ ”. Therefore, further measurements on the Cu-F system were realized in the present study with the objective to accurately evaluate the Cu ionic species in the multicomponent system for the thermodynamic modeling of the aluminum electrolysis process with inert anodes.

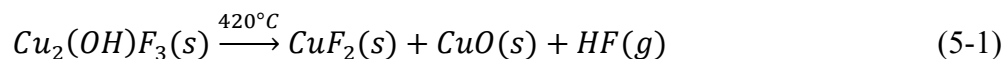
To achieve this objective, we measured the phase transitions of a  $\text{CuF}_2$  sample (unavoidably contaminated with  $\text{CuO}$ ) using Differential Scanning Calorimetry (DSC). The  $\text{CuF}_2$  samples were filled in closed crucibles specially designed by Beneš et al. [85] for DSC measurements on fluorides. We added inner liners made of Cu or Pt, to study  $\text{CuF}_2$  in reducing or neutral conditions, respectively. To check for the presence of oxidized impurities in the system, the reactant and the residues were analyzed by X-Ray Diffraction (XRD). These new DSC and XRD data were compared with those from the literature obtained from similar thermal analyses. All these data were analyzed and used to develop a thermodynamic database for the Cu-O-F ternary system using the FactSage thermochemical software [14-16].

## 5.2 Experiments

### 5.2.1 Sample

The  $\text{CuF}_2$  reactant was obtained from Alfa Aesar (Copper (II) Fluoride, Anhydrous 99.5%) in the form of a white powder. Since this reactant was labeled by the provider as a hygroscopic compound, it was handled in a glove box under an argon atmosphere – the  $\text{O}_2$  was monitored below 2 ppm, whilst the water dew point was maintained below  $-75^\circ\text{C}$  during manipulations – to prevent hydration. The  $\text{CuF}_2$  reactant was analyzed by XRD and was shown to contained about  $15\pm 2$  wt% of copper hydroxide fluoride ( $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{F}_3$ ). The presence of this hydroxyfluoride phase was an important issue, owing to its reported decomposition into hydrogen fluoride ( $\text{HF}$ ) when heated [47]. Since the sample was studied by DSC in a closed system to prevent the mass losses reported by Wang [33], the emission of  $\text{HF}(\text{g})$  in the system could have importantly increased the internal pressure of the system at  $1000^\circ\text{C}$ . This internal pressure rise

can increase the risk of leakage, which is to be avoided. Accordingly, a thermal treatment was done prior to the DSC experiments to safely get rid of the HF gas. Ramamurthy and Secco [47] reported that  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{F}_3$  decomposes when heated at  $420^\circ\text{C}$  according to Reaction 5-1. The analysis of the different possible decomposition reactions of the contaminant phases present in the  $\text{CuF}_2$  reactant showed that there was no adequate thermal treatment to remove the residual  $\text{CuO}$ .



To avoid any unwanted reaction and to ensure a complete decomposition of the hydroxyfluoride, one gram of the  $\text{CuF}_2$  reactant was put in an open Pt cup and heated in a tubular oven at  $450^\circ\text{C}$  during four hours under an argon flux (grade 2). The gas exhaust was routed through two packed columns to absorb HF. The color of the  $\text{CuF}_2$  turned from white to dark brown during the thermal treatment due to the formation of tenorite ( $\text{CuO}$ ), which is black when pure. The XRD analysis confirmed that  $5 \pm 2$  wt% of  $\text{CuO}$  had been formed, compared to the theoretical expected value of 6 wt%, while the hydroxyfluoride phase was not detected within the limits of the XRD apparatus ( $\pm 2$  wt%).

The two inner liners (Cu and Pt) described in Section 5.2.3 were filled with about 100 mg of  $\text{CuF}_2$  which had undergone the previously described procedure. They were then inserted in the Inconel crucible (Figure 5.1), which was tightly closed in the glove box. This preparation procedure was repeated with a similar amount of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  which served as the reference for the DSC measurements. In the upcoming discussion, the term “ $\text{CuF}_2$ -Cu system” will refer to the chemical system consisting of the  $\text{CuF}_2$  sample (after the described thermal treatment) filled in the Cu inner liner and confined in the Inconel crucible. Similarly, the chemical system consisting of the same sample filled in the Pt inner liner (with a Ni sealing) and confined in the Inconel crucible will be referred to as the “ $\text{CuF}_2$ -Pt system”.

### 5.2.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

The Setaram Multi HTC96 DSC instrument was used to obtain thermograms of the sample. The DSC program consisted of two heating ramps per run with a heating rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , with a 30 minutes isothermal plateau at  $150^\circ\text{C}$  between each heating ramp. After the sample reached the maximum temperature programmed, it cooled down at a rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . In the third run of the  $\text{CuF}_2$ -Pt system only, the heating and cooling rates were set to  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , in order to have a better resolution in the signal. Three runs were required for the  $\text{CuF}_2$ -Cu system and the maximum temperature was gradually raised from  $900^\circ\text{C}$  to  $1000^\circ\text{C}$ , as a precaution regarding gas leakage. Four runs were done for the  $\text{CuF}_2$ -Pt system

with a maximum temperature of 1000°C. The crucibles were cooled down to room temperature after each run and weighted to avoid any damage of the apparatus from gas leakage. A slight mass gain was observed for the crucible of the CuF<sub>2</sub>-Cu system, whilst the mass losses were negligible for the CuF<sub>2</sub>-Pt system.

The onset temperatures of all phase transitions were determined from the peaks of the DSC signal with the tangent method. The eutectic transition temperatures were defined as the onset of the peak upon heating. Owing to the thermal resistivity of the crucible described in the next section, the peaks often tend to be broad and/or to form large shoulders, particularly upon heating. Therefore, using the onset of the peak upon cooling was considered to be more satisfactory to determine the *liquidus* temperature. Clearly, this procedure introduces a bias related to the supercooling effect. This can be partly compensated through the developed thermodynamic model by targeting a *liquidus* temperature slightly higher than the one deduced from the peak obtained upon cooling. All DSC runs were considered in our analysis in order to detect the occurrence of chemical reactions inside the closed crucibles.

### 5.2.3 Crucibles

The choice of suitable materials (see “Inner Liner” in Figure 5.1) to contain CuF<sub>2</sub> during its study by DSC is closely related to the following reaction of dismutation that is observed in the Cu-F subsystem:



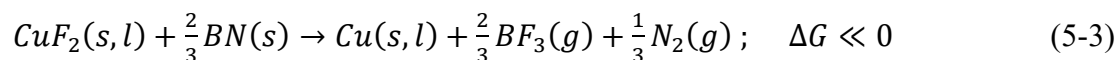
The latter reaction occurs when metallic Cu reduces Cu<sup>2+</sup> into Cu<sup>+</sup>. Similar reduction of Cu<sup>2+</sup> into Cu<sup>0</sup> can be observed in the presence of reducing agents, such as boron nitride (Reaction 5-3) or nickel (Reaction 5-9). Accordingly, in the case of the study of CuF<sub>2</sub>, the presence of Cu in the system favours CuF in the liquid solution, as reported by several authors [31-34]. The presence of CuF in the liquid solution and its impact on the phase equilibria is a matter of interest. Therefore, copper was chosen as a first inner liner material. An alternative approach is to study CuF<sub>2</sub> in an inert crucible to avoid the formation of Cu<sup>+</sup> in the system. To achieve this purpose, only noble metals are suitable, owing to the reactivity of CuF<sub>2</sub>, which is one of the least stable transition metal fluorides. Pure platinum was finally chosen as a second inner liner material.



Along with the choice of adapted materials for the study of  $\text{CuF}_2$ , the crucibles must also respect the following technical constraints related to the dimensions of the DSC apparatus and to the volatile and corrosive behaviour of  $\text{CuF}_2$ :

- Fit into the sensor of the DSC apparatus.
- Undergo a minimal deformation when heated up to  $1000^\circ\text{C}$ , in order not to damage the alumina DSC sensor.
- Be airtight and resist an internal pressure to avoid leakage that may corrode the apparatus connectors.

The closed crucible developed by Beneš et al. [85] respects those technical constraints. This single use crucible was specifically designed to perform experiments on fluorides and is fitted for the same DSC apparatus as the one used in this study. It consists of a stainless-steel body ( $\varnothing = 7 \text{ mm}$ ) with an inner liner of boron nitride (BN), a nickel sealing and a stainless-steel stopper with a screwed bolt. The original inner liner made of BN was discarded since this material can reduce  $\text{CuF}_2$  into metallic Cu, according to Reaction 5-3 which is thermodynamically favoured at any temperature. As previously discussed, it was replaced by Cu or Pt inner liners.



Two distinct screwed assemblies were used in the present work (Figure 5.1). The first one includes a 0.5 mm thick Cu liner with a sealing made of Cu as well. With this crucible design, we studied  $\text{CuF}_2$  in similar conditions to those that Ehlert and Wang [33, 34] and Von Wartenberg [31] had obtained in an open Cu crucible. The second assembly includes an inner liner made of Pt (thickness of 0.3 mm) and a Ni sealing (Ni alloy 200).

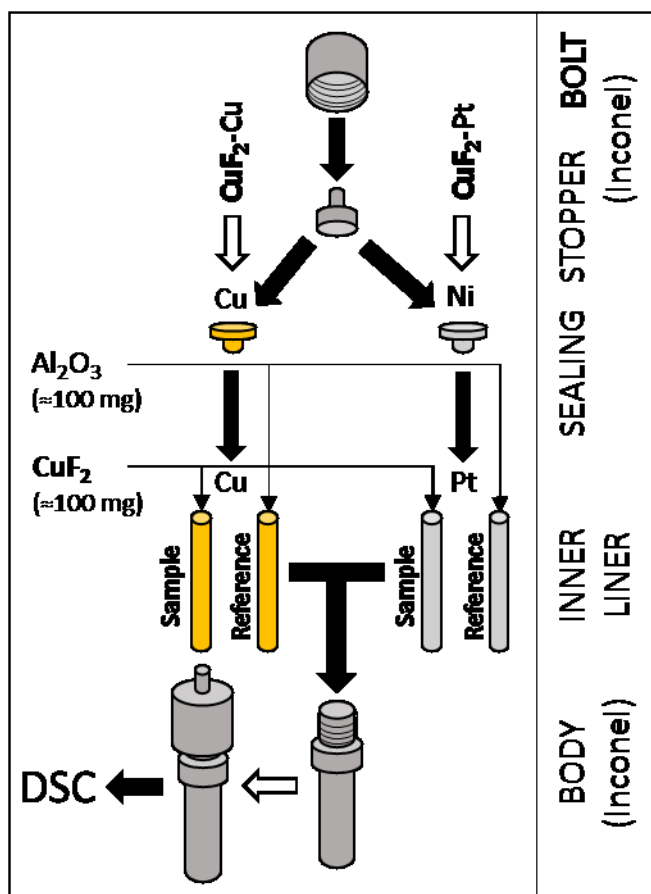


Figure 5.1: Sketch of the five pieces crucible adapted from the original design of Beneš et al. [85] and used for the DSC measurements. The sets for the  $\text{CuF}_2\text{-Cu}$  and  $\text{CuF}_2\text{-Pt}$  systems are both presented.

Finally, in order to enhance the mechanical properties of the crucible at high temperatures and slow down the screw threads sintering of the bolt on the body, the Inconel 600 alloy was used instead of the stainless steel (1.4301 type) originally chosen by Beneš et al. [85]. Figure 5.1 presents a sketch of the pieces of the closed crucible. After each DSC run, a thin layer of dark green oxide was observed owing to external oxidation of the Inconel. This was attributable to the  $\text{O}_2$  traces ( $< 2$  ppm) in the Ar flux. Fortunately, this had no significant impact on the DSC signal measured on a blank run. Therefore, Inconel 600 was a suitable material to act as the crucible shell for the needs of the study of  $\text{CuF}_2$  by DSC.

Beneš et al. [85] validated the accuracy of their crucible by measuring the temperatures of fusion of monofluorides by DSC, with a very good agreement with the values from the literature. However, this crucible had not been tested with Cu or Pt liners, and thus an evaluation of the accuracy and sensitivity of these modified crucibles was required prior to the present study. To do so, the DSC peaks for the solid

transitions were measured for two glasses heated in an open Pt crucible and were then compared with those obtained in the closed Inconel crucible with a Cu or a Pt liner (Table 5.1). Glasses were chosen instead of crystalline solids since their exothermic crystallization is sharp and occurs in the solid state, making it possible to easily clean and reuse the crucibles afterwards. The two selected glasses have different transition temperatures, making it possible to test the crucibles over a wider temperature range. These glasses are a silico-aluminate for the Cu liner and Gehlenite for the Pt liner.

Table 5.1 : Comparison between the transition temperatures of two reference glasses measured by DSC for a Pt crucible (reference) and for the Inconel crucible (with a Cu or a Pt inner liner)

| Transition                               | Crucible       | T <sub>onset</sub><br>(°C) | $\Delta h_{trans}$<br>(J/g) |
|--|----------------|----------------------------|-----------------------------|
| Silico-aluminate glass – crystallization | Pt (reference) | 769                        | -115                        |
|  | Inconel-Cu     | 771                        | -72                         |
| Gehlenite glass – glass transition       | Pt (reference) | 858                        | N/A                         |
|  | Inconel-Pt     | 855                        | N/A                         |
| Gehlenite glass – crystallization        | Pt (reference) | 992                        | -283                        |
|  | Inconel-Pt     | 976                        | -199                        |

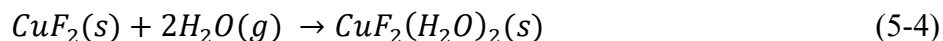
Table 5.1 shows that the error on the onset temperatures measured in the Inconel crucibles increases with the temperature of the transition. Since few calibration data were collected owing to time and material constraints, a proper calibration of the crucible could not be achieved. In addition, even if the onset temperature of the Gehlenite glass crystallization is underestimated by 16°C in the Inconel-Pt crucible by using the tangent method, the temperature shift between the first visible onsets from the baseline in the two crucibles was only 8°C, as shown in the thermograms of Figure 5.11 in Appendix 1. Therefore, the error may very well be overestimated for the Inconel-Pt crucible due to the onset determination method. For all these reasons, a conservative uncertainty of  $\pm 10^\circ\text{C}$  at 1000°C was finally used for our DSC measurements.

The sensitivity is defined as the ratio between the area under the crystallisation peak ( $\Delta h_{cryst}$ ) measured in the Inconel crucible and the same area measured in the standard Pt crucible. The sensitivity for the two tested crucibles is similar, that is 70% for the Inconel-Pt crucible and 63% for the Inconel-Cu one. Therefore, it was concluded that the qualitative analyses are suitable for these crucible designs. This means that the temperature of the phase transitions can be identified with an accuracy of 10°C. On the other hand,

the determination of the enthalpy of the transitions with those crucibles would have required significant efforts to do a proper calibration, which is outside the scope of the present study.

#### 5.2.4 Residue Recovery and XRD analysis

After the DSC measurements, the Inconel crucibles were opened to recover the residue. The latter was studied by XRD analysis to identify the crystallized phases. The crucibles were opened under ambient atmosphere, because some pieces were welded together and often required to be sawn. Such cutting could not be done under the glove box, owing to technical limitations. Consequently, the residues were exposed to air moisture. Fortunately, the kinetics of the  $\text{CuF}_2$  hydration is rather slow: 0.5 g of untreated  $\text{CuF}_2$  reactant exposed to ambient atmosphere for 21 hours had a mass gain of only 3%. Despite this small gain of mass, the composition of the residue derived from XRD analysis was corrected to take into account the water absorption occurring during the recovery of the residue. Reaction 5-4 was considered to estimate the composition of the residue before opening the closed crucible.



The crystallized phases were determined at room temperature with a Bruker D8 Advance configured in a Bragg-Brentano geometry,  $\text{Cu K}\alpha$  radiations. The diffractometer was equipped with a LinxEye fast detector open at  $1.8^\circ$ . The  $\text{CuF}_2$  reactant was filled in a silicon sample-carrier with a plastic dome closed in a glove box to avoid hydration during the XRD analysis. This precaution was not used for the analysis performed on the residues, since they had been exposed to air beforehand. Step scanning in the  $2\theta$  angle range from  $15^\circ$  to  $80^\circ$  was used to collect the data, with  $0.025^\circ$  per step. The complete detection sequence lasted about one hour. The compositions of the samples were estimated from a scale factor by considering that the sum of all indexed phases was 100%. There was no compensation of the errors caused by the microabsorption effects of the samples (Brindley correction). Nevertheless, this procedure was convenient for an estimation of the sample compositions with a precision of  $\pm 2 \text{ wt}\%$ , which includes the measurements and manipulations error. This level of accuracy is suitable for the present study. A higher precision would have required a longer irradiation time along with a Rietveld refinement.

#### 5.2.5 Scanning Electron Microscopy (SEM)

The Ni sealing of the  $\text{CuF}_2$ -Pt system (Figure 5.1) was observed by SEM after the DSC measurements to characterize the phases of the corrosion layer on its surface, due to potential reaction with vapours. The

microstructure of the sample was determined with a Philips XL40 Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) equipped with an Oxford X-ray Energy Dispersion Spectrometer (EDS). The images were recorded under high vacuum ( $P = 10^{-6}$  mbar) in backscatter mode (BSE) at various magnifications. The acceleration voltage and working distance were 20 kV and 10 mm, respectively. The spot size was ranging from 5 to 6  $\mu\text{m}$ . It was not possible to prepare the sample by polishing owing to its nature. Therefore, the analysis was only qualitative and its purpose was to identify the reactions observed in the  $\text{CuF}_2$ -Pt system.

### 5.3 Thermodynamic Modeling

This section presents the thermodynamic data for the pure compounds and the model parameters for the two liquid solutions (oxyfluoride phase and metal). The phase diagrams were calculated with the FactSage thermochemical software [14-16]. All new model parameters for the fluoride-rich region of the Cu-O-F system were optimized based on this study's experimental results, which are presented in detail in Section 5.4 (Results and Discussion). Notwithstanding some unavoidable discrepancies between the developed thermodynamic model and the measured phase transitions, thermodynamic modeling coupled with XRD and SEM analysis was essential for us to thoroughly understand and explain the nature of the transitions observed in the DSC thermograms. The model reproduces satisfactorily the measured DSC transitions of the  $\text{CuF}_2$  sample with Pt and Cu liners. The comparison between these results and the calculated phase diagrams are presented in detail in Section 5.4. The results are schematically gathered in Figure 5.9.

As mentioned previously, the  $\text{CuF}_2$  sample contained a few percent of cupric oxide ( $\text{CuO}$ ) after the thermal treatment described in Section 5.2.1. Since solid  $\text{CuF}$  is reported to be unstable at low temperatures,  $\text{CuF}_2$  is practically the only available reactant to study the Cu-F binary system by DSC. Therefore, it was not possible to model this system without considering the Cu-O-F ternary system. Fortunately, a lot of data were available for the Cu-O binary system, and no further experiments were required to understand this latter system. Conversely, the data available in the fluoride-rich region of the Cu-O-F ternary system were very scattered, thus justifying a new experimental study.

### 5.3.1 Thermodynamic data for the pure compounds

The selected thermodynamic data for the solid and liquid phases of the pure compounds of the Cu-O-F system are presented in Table 5.2.

#### 5.3.1.1 CuF<sub>2</sub> & CuF

A few authors reported two stable crystal structures for pure CuF<sub>2</sub>. The low temperature crystal structure of CuF<sub>2</sub> generally accepted in the literature is a distorted rutile (monoclinic) structure [36, 37], although CuF<sub>2</sub> was previously reported to crystallize in the cubic  $Fm\bar{3}m$  space group (fluorite type) by Ebert and Woitinek [35]. The so-called high temperature structure was never identified by a proper experimental study, probably owing to the reported technical hurdles related to quenching that phase or performing high-temperature XRD analyses in non-oxidizing conditions [49, 50]. A solid-solid transition, measured by DTA, was reported at 605°C by the same group of authors (Samouël et al.) in several publications [48-50]. This reported transition is questionable, since no peak nor anomaly was detected near 605°C in the present DSC study. This so-called solid-solid transition was rather identified at 792°C by Ehlert and Wang [33, 34] using DTA and an experimental approach similar to ours. In Section 5.4, with the help of our calculated phase diagrams, it is shown that this latter measured transition was misinterpreted. Therefore, the existence of a solid-solid transition for CuF<sub>2</sub> was discarded and the distorted rutile crystal structure is the only allotrope considered in the present work.

Major discrepancies exist in the literature between the various sets of thermodynamic and phase equilibrium data for CuF<sub>2</sub>, thus justifying the present experimental study. As an example, the reported temperature of fusion of CuF<sub>2</sub> varies between 770°C [32] and 950°C [31], while the measured enthalpy of fusion lies between 29 kJ/mol [88] and 55 kJ/mol [34]. The  $C_p$  functions for solid and liquid CuF<sub>2</sub> were fitted from the data of Ehlert [53] for the solid obtained between 57°C and 437°C, and extrapolated to higher temperatures.  $\Delta H^\circ_{298K}$  and  $S^\circ_{298K}$  are taken from NIST-JANAF [41]. The values of  $T_{\text{fusion}} = 836^\circ\text{C}$  and  $\Delta H_{\text{fusion}} = 55 \text{ kJ/mol}$  are taken from Ehlert and Wang [34]. Many sets of parameters were tested in the thermodynamic model and the properties of fusion published by Ehlert and Wang were the ones that reproduced with the best precision the DSC curves for the CuF<sub>2</sub>-Pt and CuF<sub>2</sub>-Cu systems shown in Figure 5.9.

No stable CuF(s) has been reported at room temperature. Wang reported that CuF(s) cannot be stable below 730°C [33]. Ebert and Woitinek [35] reported that they were able to synthesize CuF by plating it

on massive Cu exposed to a F<sub>2</sub> and Cl<sub>2</sub> gas at 350°C. This result was later discarded by Haendler et al. [32] who asserted that the compound observed by Ebert and Woitinek [35] on the Cu surface was probably Cu<sub>2</sub>O formed when cooling or caused by the oxygen contaminant present in the gas phase. Although no evidence of CuF(s) formation or decomposition were observed in our DSC signal (see and), the thermodynamic properties of metastable CuF(s) were still evaluated. The C<sub>p</sub> function of CuF(s) was taken from the estimated values given by King et al. [88]. The C<sub>p</sub> function of CuF(l) was set equal to the one of CuF(s) and thus  $\Delta C_{p(\text{fusion})}(\text{CuF}) = 0$ . The theoretical properties of fusion of CuF were then approximated with the entropy of fusion of LiF ( $\Delta S_{\text{fusion}}(\text{LiF}) = 24.25 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) [89], owing to the very similar effective ionic radii of Cu<sup>+</sup> and Li<sup>+</sup> (0.77 Å and 0.76 Å, respectively, in an octahedral geometry) [90].  $\Delta H^{\circ}_{298\text{K}}$  and  $S^{\circ}_{298\text{K}}$  of CuF(s), as well as  $T_{\text{fusion}}$  of CuF, are model parameters that were adjusted to keep CuF unstable in the solid state at all temperatures. The Gibbs energy of CuF(l) needs to be evaluated in order to model the Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> // O<sup>2-</sup>, F<sup>-</sup> liquid solution.

The gaseous pure compounds, namely CuF(g), CuF<sub>2</sub>(g) and their gaseous polymers (Cu<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, Cu<sub>3</sub>F<sub>3</sub>, Cu<sub>4</sub>F<sub>4</sub>, Cu<sub>5</sub>F<sub>5</sub>, Cu<sub>2</sub>F<sub>4</sub>), were also considered in the present work, but they are not discussed here nor considered in the phase diagram calculations since their impact on the experimental results were not estimated to be significant.

### 5.3.1.2 CuO, Cu<sub>2</sub>O & Cu

Hallstedt et al. [55] performed a complete review and thermodynamic modeling of the Cu-O system. The thermodynamic data for the CuO(s), Cu<sub>2</sub>O(s) and Cu<sub>2</sub>O(l) pure compounds were directly taken from their study, while Cu(s) and Cu(l) were taken from the SGTE Database [91] available in the FactSage software.  $T_{\text{fusion}}$  and  $\Delta H_{\text{fusion}}$  of CuO were considered as model parameters since no experimental data on its fusion are available in the literature. Indeed, the theoretical congruent fusion of CuO occurs at an O<sub>2</sub> partial pressure significantly higher than 100 atm, according to the Cu-O system modeled by Shishin and Decterov [57]. It thus makes it difficult to perform experiments on CuO(s) near its temperature of fusion, due to the high O<sub>2</sub> partial pressure.

Table 5.2 : Optimized thermodynamic properties of pure compounds

| Phase                | $\Delta H^{\circ}_{298K}$<br>(J·mol <sup>-1</sup> ) | $S^{\circ}_{298K}$<br>(J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ) | T Range<br>(K) | $C_p$<br>(J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )   | Reference<br>$\Delta H^{\circ}_{298K}/S^{\circ}_{298K}/C_p$ |
|----------------------|---|---|----------------|--|---|
| CuF <sub>2</sub> (s) | -538,900  | 77.8000   | 298 to 1109    | 73.0990 + 0.0212792 (T/K) - 1,211,440 (T/K) <sup>-2</sup><br>- 7.80000·10 <sup>-10</sup> (T/K) <sup>2</sup>  | [52]/[54]/[53]  |
|                      |   |   | 1109 to 4000   | 100.0000   |   |
| CuF <sub>2</sub> (l) | -483,900  | 127.3942  |                | Set equal to the $C_p$ function of CuF <sub>2</sub> (s)  | [34]/[34]/[53]  |
| CuF(s)               | -248,500  | 73.0000   | 298 to 1000    | 55.0210 + 0.0091434 (T/K) - 510,830(T/K) <sup>-2</sup><br>- 3.37000·10 <sup>-9</sup> (T/K) <sup>2</sup>  | TW*/TW/[88]   |
|                      |   |   | 1000 to 1400   | -4.829 + 0.0844709 (T/K) + 10,681,810 (T/K) <sup>-2</sup><br>- 2.66737·10 <sup>-5</sup> (T/K) <sup>2</sup>   |   |
|                      |   |   | 1400 to 2000   | 66.6000  |   |
| CuF(l)               | -215,884  | 97.1600   |                | Set equal to the $C_p$ function of CuF(s)  | TW/TW/[88]  |
| CuO(s)               | -155,192  | 43.0626   | 298 to 3000    | 49.0300 + 0.0069400 (T/K) - 780,000(T/K) <sup>-2</sup>   | [55]  |
| CuO(l)               | -123,947  | 44.6560   | 298 to 3000    | 67.5600  | TW/TW/[55]  |
| Cu <sub>2</sub> O(s) | -170,258  | 92.6796   | 298 to 3000    | 66.2600 + 0.0159200 (T/K) - 748,000 (T/K) <sup>-2</sup>  | [55]  |
| Cu <sub>2</sub> O(l) | -111,994  | 129.9549  | 298 to 1000    | 65.5110 + 0.0164880 (T/K) - 701,971 (T/K) <sup>-2</sup>  | [55]  |
|                      |   |   | 1000 to 2000   | 99.9140  |   |
| Cu(s)                | 0   | 33.1500   | 298 to 1358    | 24.1124 + 0.0053137 (T/K) - 104,956 (T/K) <sup>-2</sup><br>- 7.75338·10 <sup>-7</sup> (T/K) <sup>2</sup>   | [91]  |
|                      |   |   | 1358 to 3200   | 31.3800 - 3.2775030·10 <sup>31</sup> (T/K) <sup>-10</sup>  |   |
| Cu(l)                | 12,965  | 42.6619   | 298 to 1358    | 24.1124 + 0.0053137 (T/K) - 104,956 (T/K) <sup>-2</sup><br>- 7.75338·10 <sup>-7</sup> (T/K) <sup>2</sup> + 2.4565·10 <sup>-19</sup> (T/K) <sup>6</sup> | [91]  |
|                      |   |   | 1358 to 3200   | 31.3800  |   |
| F <sub>2</sub> (g)   | 0   | 202.6785  | 298 to 1600    | 56.4014 - 0.0074233 (T/K) + 238,183 (T/K) <sup>-2</sup><br>+ 1.90869·10 <sup>-6</sup> (T/K) <sup>2</sup> - 444.4690 (T/K) <sup>-0.5</sup>              | [41]  |
|                      |   |   | 1600 to 4000   | 142.7948 + 0.0028650 (T/K) + 164,123,250 (T/K) <sup>-2</sup><br>- 580,689 (T/K) <sup>-1</sup> + 19,016.8949 (T/K) <sup>-0.5</sup>                      |   |
|                      |   |   | 4000 to 6000   | 59.8217 - 499,165,516 (T/K) <sup>-2</sup> - 581,650 (T/K) <sup>-1</sup><br>+ 8,829.2182 (T/K) <sup>-0.5</sup>  |   |

\* TW: This Work



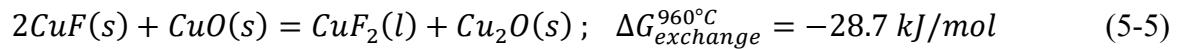
### 5.3.2 Thermodynamic modeling of the liquid solution

The approach that was favoured to model the liquid solution of the Cu-O-F system is to use two distinct liquid solutions to represent the phase equilibria in the Cu-O-F system: a molten oxyfluoride phase and a liquid metal. In this method, the miscibility gap in the liquid phase is represented by an equilibrium between both liquid solutions. This strategy was inspired by Chartrand and Pelton [18], who modeled the liquid solution of the Na-Al-Ca-O-F multicomponent system with the liquid metal and the molten salt phases (see, for instance, the Na-NaF system optimized by these authors). Since the present work is intended to be merged with the thermodynamic model of this latter system, the same approach was preferred for database management purposes. The main drawback of this approach is that it is not possible to entirely represent the miscibility gap. In other words, the model is not valid at high temperatures – it is only valid up to 1300°C – because the miscibility gap cannot be closed. Note that it would be possible to model the liquid phase in both the metallic and oxyfluoride regions with a single liquid solution, in such a way that immiscibility would occur under specific conditions of temperature and composition. Even though it was finally discarded, this latter approach would be accurate to model the studied system and would be valid up to higher temperatures than the current approach.

The two liquid solutions were modelled with the Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation (MQMQA). This model was described by Pelton et al. [26]. It has two sublattices (cationic and anionic) to evaluate simultaneously the Short-Range-Order (SRO) of the 1<sup>st</sup>-nearest-neighbours (cation/anion) and the 2<sup>nd</sup>-nearest-neighbours (cation/cation and anion/anion) for the various ions in the melt. This model has been successfully applied to reciprocal systems such as the studied oxyfluoride solution. One may refer to the thermodynamic optimization of the NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ternary reciprocal system [92], analogous to the CuF<sub>2</sub>-CuF-CuO-Cu<sub>2</sub>O system, for a summarized description of the MQMQA. The symbols used in this section are the same as the ones described by Robelin et al. [92]. The 2<sup>nd</sup>-nearest-neighbour coordination numbers of the cations and anions in the MQMQA quadruplets for both liquid solutions are presented in Table 5.3 and the optimized model parameters are presented in Table 5.4.

The molten oxyfluoride solution is composed of six end-members (or pseudo-components): CuF<sub>2</sub>, CuF, CuO, Cu<sub>2</sub>O, CuVa and CuVa<sub>2</sub>, where the Va species represents an electron temporarily localized on an anionic site. Thereby, the CuVa end-member stands for metallic copper (Cu<sup>0</sup>) in the oxyfluoride solution, while CuVa<sub>2</sub> does not have a specific physical meaning. Since the molten oxyfluoride solution must be

destabilized compared to the liquid metal solution in the Cu-rich region, the Gibbs energy of the CuVa end-member was set equal to the one of liquid Cu plus a positive enthalpic term. Finally, the Gibbs energy of CuVa<sub>2</sub> was set equal to the one of CuVa plus another positive enthalpic term. Therefore, CuVa<sub>2</sub> is highly destabilized relatively to all other end-members at any composition. The reciprocal exchange Reaction 5-5 between the remaining four end-members, which are predominant in the oxyfluoride region of the Cu-O-F system, is shifted to the right in the operational range of temperatures of the Hall-Hérout process:



The liquid metal solution is a substitutional mixture with one sublattice occupied by Cu, O and F atoms. The Gibbs energies of these end-members correspond to pure liquid copper, and to an estimation of hypothetical oxygen and fluorine in the liquid phase, respectively.

### 5.3.3 Optimization of the Cu-F system

The calculated phase diagram of the optimized Cu-F system between metallic Cu ( $x(\text{F}) = 0$ ) and CuF<sub>2</sub> ( $x(\text{F}) = 0.667$ ) is presented in Figure 5.2. As mentioned previously, CuF(s) is metastable and this compound does not appear in the calculated phase diagram at  $x(\text{F}) = 0.5$ . Even though pure CuF is not stable in the solid state, it plays an important role in the molten fluoride solution. Indeed, we introduced positive deviations from ideality between CuF and Cu in the liquid solution, resulting in a calculated liquid-liquid miscibility gap. This choice was made by comparing the CuF-Cu system with the AF-A systems, where “A” represents the following alkaline species: Li, Na, K, Rb and Cs. Dworkin et al. [93] studied those systems and it can be concluded that the size of the miscibility gap between the alkali metal and its corresponding alkali fluoride increases as the effective ionic radius of the alkali ion decreases. Since Cu<sup>+</sup> and Li<sup>+</sup> have very close effective ionic radii, as explained in section 5.3.1.1, the CuF-Cu subsystem was approximated by the LiF-Li system. The corresponding metastable miscibility gap was calculated for the Cu<sup>+</sup> // F<sup>-</sup>, Va<sup>-</sup> system by neglecting the Cu<sup>2+</sup> species and it is represented by the dashed line in Figure 5.2.

The other interaction parameters and coordination numbers related to the Cu-F binary system could not be optimized directly, because no experimental data were available or measured for this system, taking into account that contamination by oxides must always be considered. Thus, the main targeted system was the fluoride-rich region of the Cu-O-F ternary system, which requires a more complex and global approach

involving thermodynamic modeling coupled with experiments as detailed in Section 5.4. Note that the empty circle and diamond identified in the Cu-F phase diagram in Figure 5.2 are the projections at constant F/Cu molar ratios of the ternary compositions obtained from the XRD analysis results (Table 5.5) of the  $\text{CuF}_2$  treated sample (empty circle) and of the residue of the  $\text{CuF}_2$ -Cu system after DSC (empty diamond) on the Cu-F binary joint. These two points are also shown in the Cu-F joint of the zoomed Cu-O-F ternary phase diagram in Figure 5.6. Similarly, the empty triangle in Figure 5.2 corresponds to the F/Cu molar ratio from the XRD result performed on the residue of the  $\text{CuF}_2$  sample studied by DTA in an open Cu crucible by Ehlert and Wang [33, 34]. As will be discussed in Section 5.4.1, this latter result, represented by the filled triangle in Figure 5.6, was favoured in our thermodynamic optimization of the Cu-O-F ternary system. Since no experimental evidences of  $\text{CuF(s)}$  were found in this study in the temperature range 25 to  $1000^\circ\text{C}$ , the only solid that can saturate the liquid solution is  $\text{Cu(s)}$ . Thus, the filled triangle in Figure 5.6 lies on the *liquidus* of Cu at  $1000^\circ\text{C}$ . If the impact of oxide impurities on the equilibrium of the system was neglected, the composition of the system at  $1000^\circ\text{C}$  would be represented by the empty triangle in Figure 5.2. This emphasizes the importance of considering the presence of a few wt% of oxide contaminant. Indeed, if this oxide contamination had been ignored, the *liquidus* of the fluoride solution would have been significantly shifted to the left, as shown by the empty triangle in Figure 5.2, introducing major changes in the model parameter for the  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{F}^-$  system, thus affecting all related higher-order systems.

The calculated Cu-F phase diagram displays a deep eutectic on the fluoride side at a temperature of  $751^\circ\text{C}$  and a composition of  $x(\text{F}) = 0.622$  (i.e. 65 mol%  $\text{CuF}_2$  + 35 mol%  $\text{CuF}$ ). The monotectic on the metal side corresponds to a temperature of  $1068^\circ\text{C}$  and a composition of  $x(\text{F}) = 0.014$ .

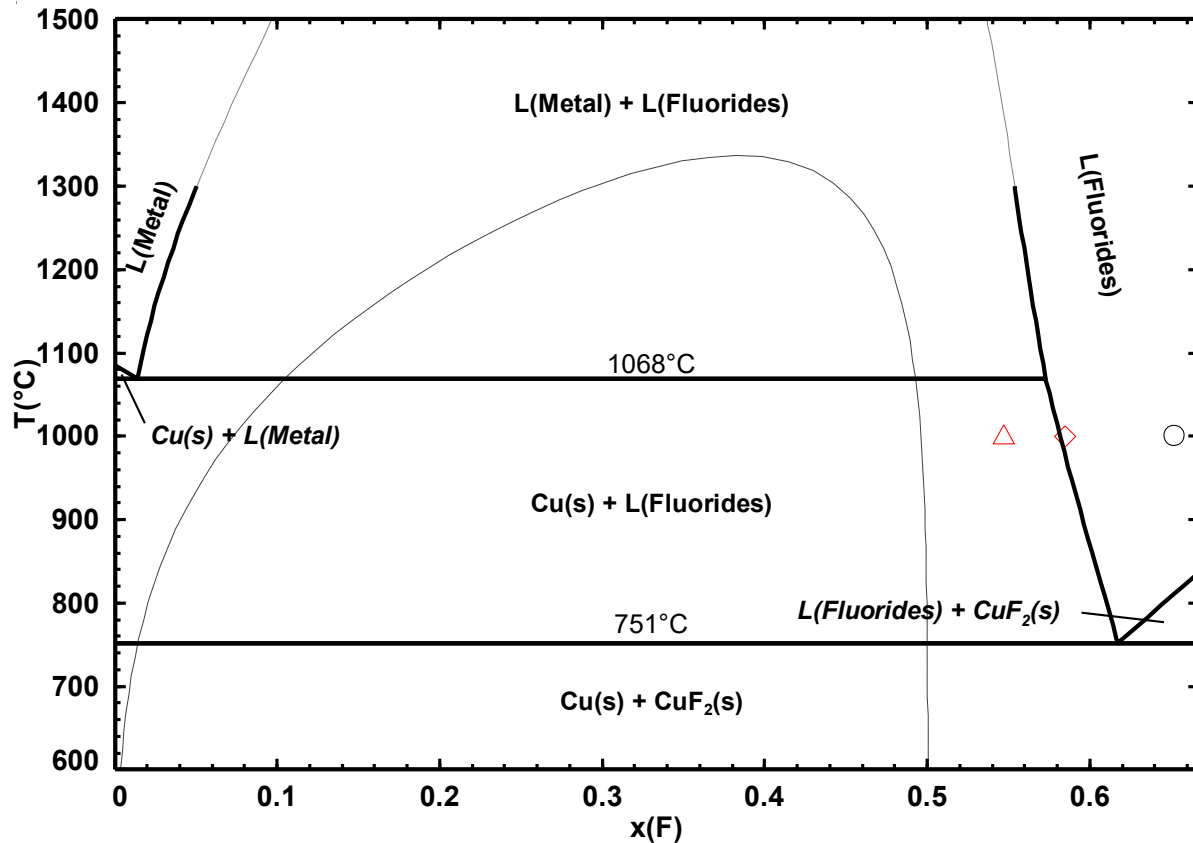


Figure 5.2: Calculated Cu-F phase diagram between Cu and  $\text{CuF}_2$ , temperature versus mole fraction of fluorine. The model is valid up to  $1300^{\circ}\text{C}$ .  $\circ$   $\text{CuF}_2$  treated sample with F/Cu molar ratio = 1.87.  $\diamond$   $\text{CuF}_2$ -Cu system residue with F/Cu molar ratio = 1.40.  $\triangle$   $\text{CuF}_2$ -Cu system residue with F/Cu molar ratio = 1.21 measured by Ehlert and Wang [33, 34]. The three empty symbols were obtained from projections of ternary compositions shown in Figure 5.6 as the corresponding filled symbols.

### 5.3.4 Optimization of the Cu-O system

The calculated Cu-O phase diagram between metallic Cu ( $x(\text{O}) = 0$ ) and CuO ( $x(\text{O}) = 0.5$ ) is presented in Figure 5.3. The thermodynamic model for this system satisfactorily reproduces, up to  $1300^{\circ}\text{C}$ , the numerous data available in the extensive literature review of Hallstedt et al. [55]. The temperature and enthalpy of fusion of CuO were set to  $1477^{\circ}\text{C}$  and  $50 \text{ kJ/mol}$ , respectively. These values of the properties of fusion of CuO simultaneously give a satisfactory representation of the *liquidus* of the molten oxide solution (see Figure 5.3) and a good agreement between the model and the DSC results in the fluoride-rich region of the Cu-O-F system as presented in Section 5.4 (Results and Discussion). The  $\text{O}_2$  isopotential

curves calculated in Figure 5.3 were optimized from experimental data from Taskinen et al. [94, 95] that were measured by EMF techniques. Isotherms are presented in a  $\log_{10}(P(O_2))$  versus  $x(O)$  phase diagram in Appendix 2.

The molten oxide solution was modelled previously by Hallstedt et al. [55], using a two-sublattice ionic model, with a liquid solution representing continuously the liquid phase between Cu and CuO. These authors evaluated the temperature of fusion of CuO at 1666°C. Similarly, it would have been possible to model the liquid phase with a single solution using the MQMQA in the present work. This is shown by the dashed line in Figure 5.3, which was calculated with an alternative set of parameters enabling to close the liquid-liquid miscibility gap. However, as already explained in Section 5.3.2, two different liquid solutions – the liquid metal dissolving oxygen and the molten oxide solution – were finally used for database management purposes.

The approach of Shishin and Decterov [57] for the optimization of the Cu-O system was different from ours; these authors used the MQM with a single sublattice instead of the MQMQA. Thus, the end-members of their liquid solution are  $Cu^I$  (representing liquid Cu),  $Cu^{II}$  (destabilized compared to  $Cu^I$ ) and O (representing monoatomic oxygen in a hypothetical liquid phase). Their liquid solution is evaluated at all compositions of the Cu-O system, whereas we considered the Cu-CuO subsystem in the present work. Unlike Shishin and Decterov, in our approach with two sublattices, the end-members are CuO,  $Cu_2O$  and Cu and therefore their mole fractions in the oxyfluoride molten phase can be calculated at all temperatures and all compositions between Cu and CuO.

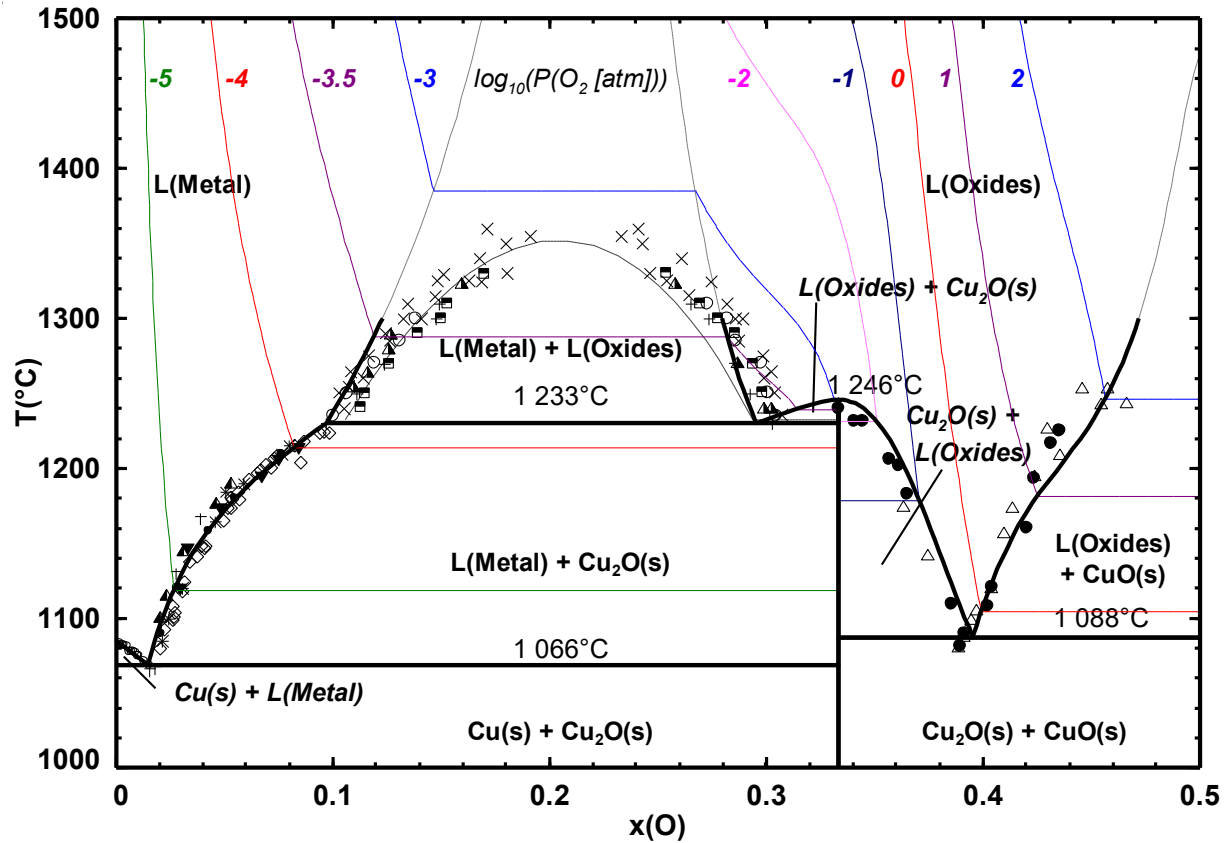


Figure 5.3: Calculated Cu-O phase diagram between Cu and CuO, temperature versus mole fraction of oxygen. The model is valid up to 1300°C.  $\diamond$   $\circ$  Taskinen [95].  $\blacktriangledown$   $\blacktriangle$  Kayahara et al. [96].  $\ast$   $\times$  Kuxmann and Kurre [97].  $\bullet$  Osterwald [98].  $\blacktriangle$  Ricket et al. [99, 100].  $+$  Heyn [101].  $\circ$  Kemori et al. [102].

$\blacksquare$  Sadat-Darbandi [103].  $+$  Gerlach et al. [104]  $\bullet$  Roberts and Smyth [105].  $\triangle$  Kosenko and Emel'chenko [106]. Isopotential curves of  $O_2(g)$  in the gas phase in equilibrium with the system are calculated between  $10^{-5}$  and  $10^2$  atm. The dashed line represents the closed miscibility gap obtained with the alternative modeling approach with a single and continuous solution to represent the liquid phase between Cu and CuO.

Table 5.3 : Second-nearest-neighbour coordination numbers for the various quadruplets AB/XY

| A   | B                | X               | Y               | $Z_{AB/XY}^A$ | $Z_{AB/XY}^B$ | $Z_{AB/XY}^X$ | $Z_{AB/XY}^Y$ |
|---|------------------|-----------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| <b><u>Molten Oxyfluoride Solution</u></b> |                  |                 |                 |               |               |               |               |
| Cu <sup>+</sup>                           | Cu <sup>+</sup>  | F <sup>-</sup>  | F <sup>-</sup>  | 6             | 6             | 6             | 6             |
| Cu <sup>2+</sup>                          | Cu <sup>2+</sup> | F <sup>-</sup>  | F <sup>-</sup>  | 6             | 6             | 3             | 3             |
| Cu <sup>+</sup>                           | Cu <sup>+</sup>  | O <sup>2-</sup> | O <sup>2-</sup> | 3             | 3             | 6             | 6             |
| Cu <sup>2+</sup>                          | Cu <sup>2+</sup> | O <sup>2-</sup> | O <sup>2-</sup> | 6             | 6             | 6             | 6             |
| Cu <sup>+</sup>                           | Cu <sup>+</sup>  | Va <sup>-</sup> | Va <sup>-</sup> | 6             | 6             | 6             | 6             |
| Cu <sup>2+</sup>                          | Cu <sup>2+</sup> | Va <sup>-</sup> | Va <sup>-</sup> | 6             | 6             | 3             | 3             |
| Cu <sup>+</sup>                           | Cu <sup>2+</sup> | F <sup>-</sup>  | F <sup>-</sup>  | 3             | 6             | 3             | 3             |
| Cu <sup>+</sup>                           | Cu <sup>2+</sup> | O <sup>2-</sup> | O <sup>2-</sup> | 6             | 2             | 3.43          | 3.43          |
| Cu <sup>+</sup>                           | Cu <sup>2+</sup> | Va <sup>-</sup> | Va <sup>-</sup> | 6             | 6             | 4             | 4             |
| Cu <sup>+</sup>                           | Cu <sup>+</sup>  | F <sup>-</sup>  | O <sup>2-</sup> | 4             | 4             | 6             | 6             |
| Cu <sup>+</sup>                           | Cu <sup>+</sup>  | F <sup>-</sup>  | Va <sup>-</sup> | 4.8           | 4.8           | 4             | 6             |
| Cu <sup>+</sup>                           | Cu <sup>+</sup>  | O <sup>2-</sup> | Va <sup>-</sup> | 4             | 4             | 6             | 6             |
| Cu <sup>2+</sup>                          | Cu <sup>2+</sup> | F <sup>-</sup>  | O <sup>2-</sup> | 6             | 6             | 3             | 6             |
| Cu <sup>2+</sup>                          | Cu <sup>2+</sup> | F <sup>-</sup>  | Va <sup>-</sup> | 6             | 6             | 3             | 3             |
| Cu <sup>2+</sup>                          | Cu <sup>2+</sup> | O <sup>2-</sup> | Va <sup>-</sup> | 6             | 6             | 6             | 3             |
| Cu <sup>+</sup>                           | Cu <sup>2+</sup> | F <sup>-</sup>  | O <sup>2-</sup> | 4.39          | 4.16          | 4.24          | 4.24*         |
| Cu <sup>+</sup>                           | Cu <sup>2+</sup> | F <sup>-</sup>  | Va <sup>-</sup> | 4.26          | 6.10          | 3.23          | 3.95*         |
| Cu <sup>+</sup>                           | Cu <sup>2+</sup> | O <sup>2-</sup> | Va <sup>-</sup> | 5.92          | 3.71          | 4.84          | 3.39*         |
| <b><u>Liquid Metal Solution</u></b>       |                  |                 |                 |               |               |               |               |
| Cu  | O                | Va              | Va              | 3             | 6             | 4             | 4             |

All other coordination numbers were set equal to 6

\*Default reciprocal coordination numbers, according to equations 15 and 16 in Pelton et al. [26]

Table 5.4 : Optimized model parameters for the two liquid solutions

| Parameter                          | Value<br>(J · mol <sup>-1</sup> )                           |
|------------------------------------|---|
| <b>Molten Oxyfluoride Solution</b> |   |
| $G_{Cu^+:F^-}^o$                   | $G_{CuF(l)}^o$  |
| $G_{Cu^{2+}:F^-}^o$                | $G_{CuF_2(l)}^o$  |
| $G_{Cu^+:O^{2-}}^o$                | $G_{Cu_2O(l)}^o - 6,000 + 6.1T$ *                           |
| $G_{Cu^{2+}:O^{2-}}^o$             | $G_{CuO(l)}^o$  |
| $G_{Cu^+:Va^-}^o$                  | $G_{Cu(l)}^o + 58,000 - 20T$                                |
| $G_{Cu^{2+}:Va^-}^o$               | $G_{Cu^+:Va^-}^o + 150,000$                                 |
| $\Delta g_{Cu^+,Cu^{2+}/O}$        | $8,800 - 10,000x_{Cu^+Cu^+}$<br>$-16,000x_{Cu^{2+}Cu^{2+}}$ |
| $\Delta g_{Cu^{2+}/O,F}$           | $-15,000x_{OO}$   |
| $\Delta g_{Cu^+/O,Va}$             | $-3,700 + 2,200x_{OO} - 23,500x_{VaVa}$                     |
| $\Delta g_{Cu^+/F,Va}$             | $33,000 - 14T$  |
| $\Delta g_{Cu^{2+}/F,Va}$          | $10,000$  |
| $\Delta g_{Cu^+,Cu^{2+}/O,F}$      | $20,000x_{(Cu^{2+})_2F_2}$                                  |
| <b>Liquid Metal Solution</b>       |   |
| $G_{Cu}^o$                         | $G_{Cu(l)}^o$   |
| $G_O^o$                            | $193,492 + 121.97(T/K) - 28T \ln T$                         |
| $\Delta G_{vap}(F_2)$              | $6,500 - 76.52(T/K)$  |
| $G_F^o$                            | $\frac{1}{2} (G_{F_2(g)}^o - \Delta G_{vap}(F_2))$          |
| $\Delta g_{Cu,F}$                  | $-35,000 - 20(T/K)$   |
| $\Delta g_{Cu,O}$                  | $-90,000 - 3.2(T/K)$<br>$+ 800x_{CuCu} + 6,000x_{CuCu}^2$   |

\* A term (A+B\*T) is added to the Gibbs energy of pure Cu<sub>2</sub>O(l) [57] owing to the dismutation of Cu<sup>+</sup> in the molten oxyfluoride solution:  
 $2Cu^+ \rightarrow Cu^0 + Cu^{2+}$ .

### 5.3.5 The Cu-O-F ternary system

Figure 5.4 presents the calculated *liquidus* projection for both the molten oxyfluoride and the liquid metal phases on the ternary Gibbs triangle Cu-O-F up to 1300°C. The liquid metal isotherms are those near the Cu corner of the triangle, whereas the molten oxyfluoride ones lie inside the reciprocal system CuF-CuF<sub>2</sub>-CuO-Cu<sub>2</sub>O, with excess metal as CuVa and CuVa<sub>2</sub>. The latter solution is limited by the joint between CuF<sub>2</sub> and CuO, since these two compounds are end-members of the solution. The two liquid solutions were equilibrated to model the liquid-liquid miscibility gap between the metallic and oxyfluoride regions of the phase diagram. Note that the gas phase was not considered for the calculations in Figure 5.4.



Three ternary invariant points were calculated for the molten oxyfluoride liquid solution. The two invariant points shown in Figure 5.4 are related to phase transitions measured by DSC (see Section 5.4). These invariant reactions were favoured in our thermodynamic optimization. The other calculated invariant point is of less importance and is not presented here, since its temperatures are calculated to be higher than 1000°C, which is the maximum temperature reached by the DSC programs. On the liquid metal side, a single invariant point corresponding to a ternary monotectic is calculated at 1058°C, which is about 25°C lower than the temperature of fusion of pure Cu. The corresponding error may be large since the liquid metal was assumed to be ideal. However, the Cu-rich region of the Cu-O-F system is outside the scope of the present work.

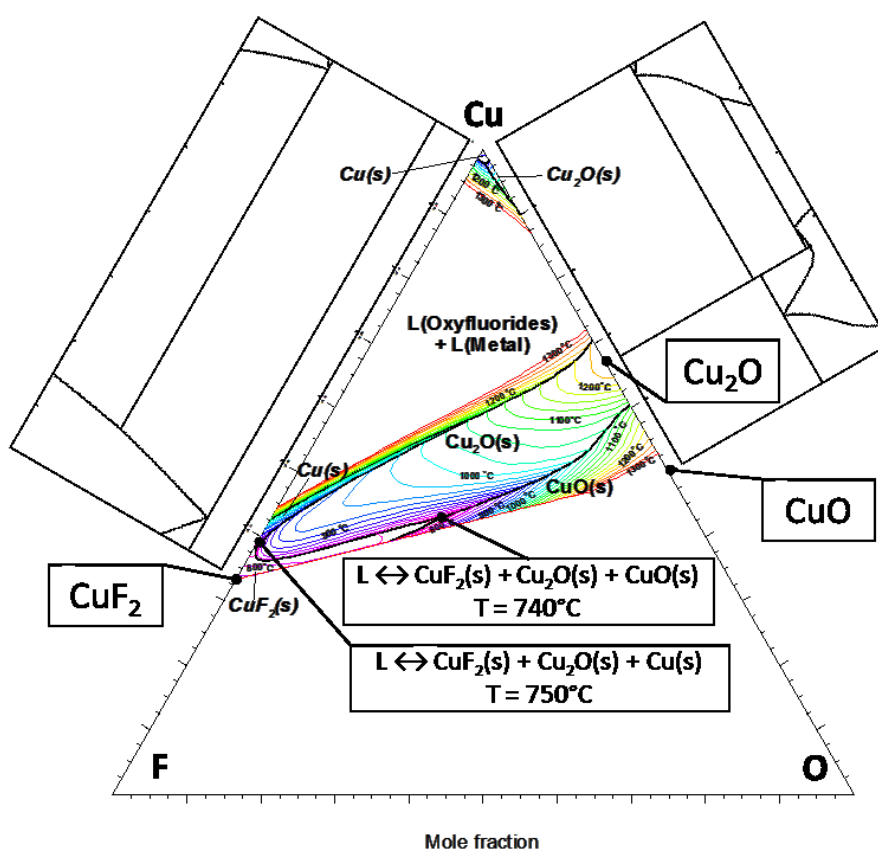


Figure 5.4: Calculated *liquidus* projection of the molten oxyfluoride and liquid metal solutions between 740°C and 1300°C: univariant lines are bold and black, isotherms are in color (blue = the coldest, red = the hottest). The binary phase diagrams Cu-F and Cu-O are calculated between 650°C and 1300°C for compositions between Cu and CuF<sub>2</sub> or CuO. The two identified ternary invariant points correspond to phase transitions measured by DSC (see Section 5.4) and were favoured in our thermodynamic optimization.

Figure 5.5 shows the phase diagram of an isothermal section of the Cu-O-F system calculated at 960°C, which is an average temperature for the operation of the current Hall-Héroult process with prebake anodes. The partial pressure of  $F_2(g)$  in the system stays relatively constant, independently of the oxygen contamination of the sample. On the other hand, in the fluoride-rich region, the gas phase that is in equilibrium with the liquid solution is mainly composed of  $O_2(g)$ , with traces of  $CuF_2(g)$  and  $Cu_2F_4(g)$ . The oxygen isobars in Figure 5.5 display a sudden inflexion near the Cu-F joint. This demonstrates the high impact of even a small oxygen contamination of the  $CuF_2$  sample on the composition of the gas phase in equilibrium with the system.

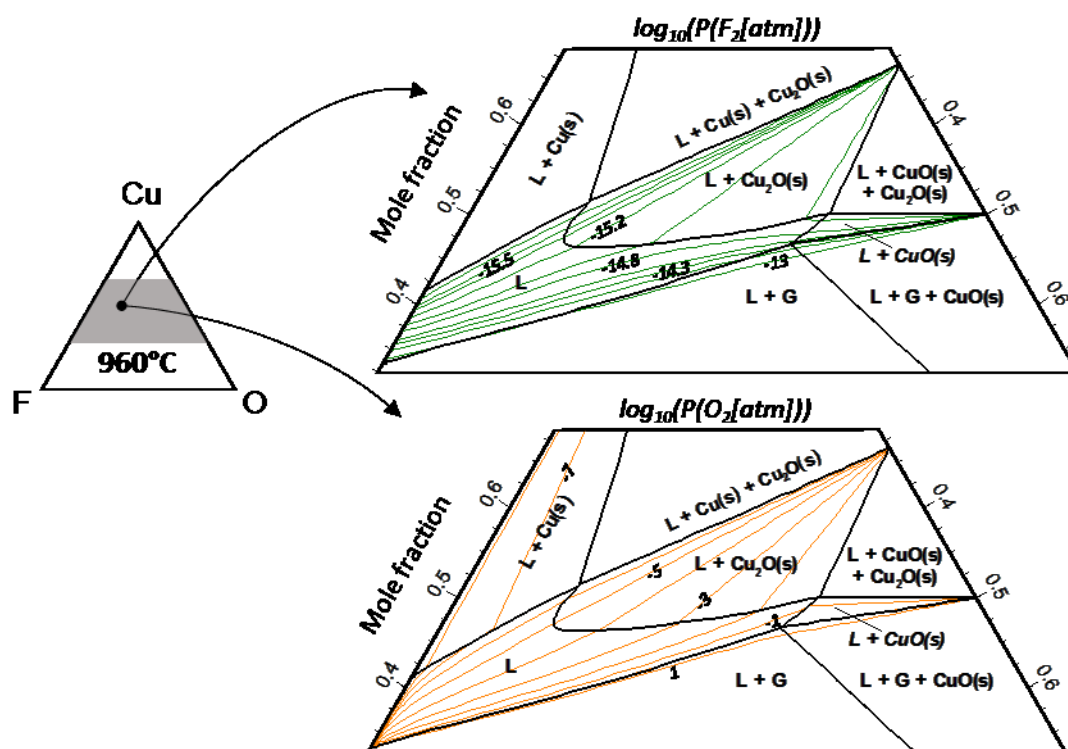


Figure 5.5: Calculated isothermal section of the Cu-O-F ternary system at 960°C and 1 atm. Above: Isopotential of  $F_2(g)$  in equilibrium with the system calculated between  $10^{-15.7}$  and  $10^{-13}$  atm. Below: Isopotential of  $O_2(g)$  in equilibrium with the system calculated between  $10^{-8}$  and 10 atm. The grey area inside the Gibbs triangle shows the displayed molten oxyfluoride region in the Cu-O-F system.

## 5.4 Results and Discussion

The results of the XRD analysis are summarized in Table 5.5 and the thermograms of the DSC study are presented in Figure 5.9. The temperatures identified in this figure are the onsets that were selected by the criteria described in Section 5.2.2. These temperatures of the phase transitions were considered for the optimization of the thermodynamic model. All heating and cooling onset temperatures, including those that were not considered in our optimization, are listed in Appendix 3.

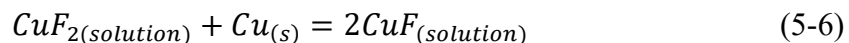
From the XRD diffractograms performed on residues (Appendix 4), no new ternary phase was found. Various amount of  $\text{CuF}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  were found in both residues, most probably owing to their partial hydration during handling after the DSC measurements. The XRD results in Table 5.5 are estimated from the relative intensity of the diffraction peaks of the crystallized phases of the diffractograms presented in Appendix 4. From these estimations, the elemental mole fractions are calculated for the sample and both residues. The various elemental compositions are shown as the filled circle, filled square and filled diamond in the zoomed fluoride-rich region of the Cu-O-F Gibbs triangle in Figure 5.6. For both residues (shown as the filled diamond and filled square in Figure 5.6), the  $\text{H}_2\text{O}$  content was ignored, and thus the small amount of  $\text{CuF}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  was assumed to be  $\text{CuF}_2$  to determine the molar compositions. From Figure 5.6, one can notice that the composition of the sample has changed after the DSC measurements in both the Cu and Pt liners, which is also obvious when comparing the diffractograms in Appendix 4. Indeed, the residue of the  $\text{CuF}_2$ -Cu system is enriched in copper while the one of the  $\text{CuF}_2$ -Pt system is impoverished in oxygen, in comparison with the composition of the initial treated sample.

Table 5.5 : Estimated compositions by XRD analysis of the  $\text{CuF}_2$  treated sample and of the residues of the DSC experiments

| Phase                                    | Treated sample<br>(wt%)* | $\text{CuF}_2$ -Cu residue<br>(wt%)* | $\text{CuF}_2$ -Pt residue<br>(wt%)* |
|--|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| $\text{CuF}_2$                           | 95                       | 68                                   | 94                                   |
| CuO                                      | 5                        | -                                    | -                                    |
| $\text{Cu}_2\text{O}$                    | -                        | 8                                    | 5                                    |
| Cu                                       | -                        | 13                                   | -                                    |
| $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | -                        | 11                                   | 1                                    |

\*Uncertainty on the measurements of  $\pm 2$  wt%





Von Wartenberg [31] also reported this  $\text{CuF}_2$ -CuF solution and he estimated that it was composed of about 70 wt% CuF and 30 wt%  $\text{CuF}_2$  at 1030°C. Upon cooling, the reverse reaction is thermodynamically favoured since CuF is unstable in the crystal phase at room temperature, as reported by Von Wartenberg [31], Haendler [32], Waddington [46] and Ehlert and Wang [34]. Therefore, CuF decomposes and Cu precipitates in  $\text{CuF}_2$ . In the present study, the precipitation of Cu was observed on the surface of the residue (Figure 5.7) of the  $\text{CuF}_2$ -Cu sample. It seems to have formed a broken skin on the surface of the sample, in the form of golden leaves of millimetric size plated on the surface of the residue and on the crucible wall, with smaller cubic and acicular Cu particles (not visible in Figure 5.7) embedded in a  $\text{CuF}_2$  matrix.

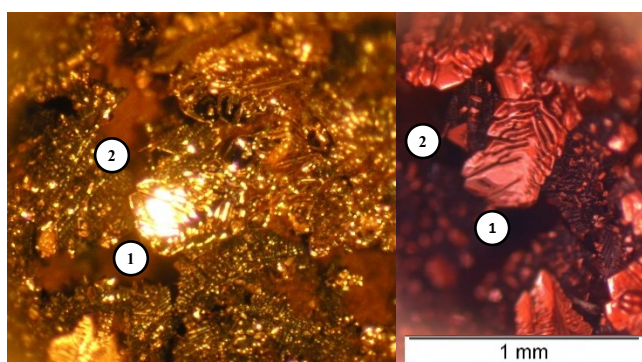
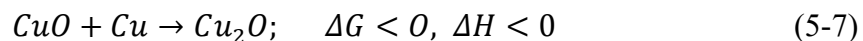


Figure 5.7: Images of the surface of the residue of the  $\text{CuF}_2$ -Cu system. Left: photo taken through an ocular magnifying glass. Right: image taken from an optical microscope. The darker zone in the images corresponds to the  $\text{CuF}_2$  matrix. ① Cu skin in the form of a leaf. ② Cu cubic particle.

In Figure 5.6, the estimated compositions of the starting sample and the two residues are presented. These three compositions were estimated from the relative intensities of the x-ray diffractograms (Appendix 4) according to the previously described procedure (Section 5.2.4). The reported composition of the residue recovered by Ehlert and Wang [34] after performing a DTA analysis of a  $\text{CuF}_2$  sample in an open Cu crucible is also shown in Figure 5.6. Note that the Cu content of the residue analyzed by Ehlert and Wang is significantly higher than for our results and this value was considered as the *liquidus* target for our thermodynamic optimization. This choice was made because Ehlert and Wang performed six DTA runs while we conducted only three runs in the

present study. Therefore, reaching the thermodynamic equilibrium is more probable for the experiments of Ehlert and Wang.

The CuO initially detected in the sample was reduced to Cu<sub>2</sub>O in the residue, owing to reducing conditions attributable to the presence of Cu in the system:



The kinetics of Reaction 5-7 is fast, as shown by the thermograms for the CuF<sub>2</sub>-Cu system in the top left side of Figure 5.9. Indeed, the thermograms for the CuF<sub>2</sub>-Cu system remain virtually unchanged after the first run and the shoulder corresponding to the ternary eutectic formed by CuF<sub>2</sub>, CuO and Cu<sub>2</sub>O disappears in subsequent runs as all the CuO is consumed by Reaction 5-7. Then, only one endothermic peak is observed upon heating in the last two runs, at 754°C and 756°C, respectively. This peak is attributed to a ternary eutectic formed by CuF<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O and Cu. The detection of this transition upon heating is consistent with the results of Wang [33], who also observed one transition in an opened Cu crucible with the onset temperature lying between 764 and 768°C. Wang also reported a sharp deflection at 767°C, which was observed in the heating curve of the first run. This may be caused by the formation of a ternary eutectic liquid, by analogy with the shoulder that we observed. The difference of about 10°C between the results of Wang [33] and ours is within the uncertainty limits of our DSC measurements. Finally, we detected an exothermic phase transition at 894-896°C upon cooling in the 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> runs, which is not very energetic and which was not reported by Ehlert and Wang [33, 34]. This transition is attributed to the crystallization of Cu<sub>2</sub>O, calculated at 914°C according to our thermodynamic model. Some supercooling may have occurred. summarizes the phase transitions identified for the CuF<sub>2</sub>-Cu system and compares them with those of Ehlert and Wang [33, 34].

Table 5.6 : Comparison of the onset temperatures measured in a Cu crucible and of the related phase transitions identified in this study (DSC experiments in a closed crucible) with those obtained by Wang [33] (DTA experiments in an open crucible)

| Study                               | Heating Onset<br>(°C) | Cooling Onset<br>(°C) | Calculated<br>(this work) (°C) | Identified<br>Transition                            |
|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|---|
| <b><u>This Study*</u></b><br>3 runs | 750                   | -                     | 740                            | CuF <sub>2</sub> -CuO-Cu <sub>2</sub> O<br>eutectic |
|                                     | 776                   | 771                   | 740-789                        | Cu <sub>2</sub> O ZPFL**                            |
|                                     | 754-756               | 701-712               | 750                            | CuF <sub>2</sub> -Cu-Cu <sub>2</sub> O<br>eutectic  |
|                                     | -                     | 894-896               | 916                            | Cu <sub>2</sub> O crystallization                   |
| <b><u>Wang [33]</u></b><br>6 runs   | 764-768               | 756-762               | 751                            | CuF <sub>2</sub> -Cu eutectic                       |

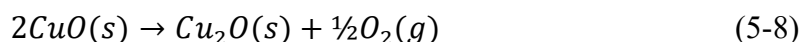
\*±10°C at 1 000°C

\*\*ZPFL: Zero Phase Fraction Line

The phase transitions that we measured by DSC were favoured in our thermodynamic optimization. As a first step, we calculated the joint between pure Cu and the hypothetical compound (CuF<sub>2</sub>)<sub>0.936</sub>(CuO)<sub>0.064</sub>, which corresponds to the original composition of the treated CuF<sub>2</sub> sample (see red dashed line in Figure 5.6). This calculated phase diagram is compared with the DSC thermograms in the left side of Figure 5.9. The colored arrows show an hypothetical path corresponding to the progressive Cu enrichment of the sample for the three consecutive DSC runs.

## 5.4.2 The CuF<sub>2</sub>-Pt System

Unlike the CuF<sub>2</sub>-Cu system, the CuF<sub>2</sub>-Pt system was expected to be inert without any composition shift. This was not the case, since the residue is poorer in oxygen compared to the starting sample (Figure 5.6). Considering there are no reducing agents to convert CuO into Cu<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> must be directly emitted in the gas phase according to Reaction 5-8:



Reaction 5-8 is favoured in an open system in the presence of an inert gas flux, because the oxygen partial pressure is low and the gases are flushed out of the system, thus driving the reaction to the right. This may explain why Ehlert and Wang [33, 34] observed Cu<sub>2</sub>O instead of CuO in their residue. On the other hand, Reaction 5-8 is limited in a closed system, since the O<sub>2</sub> partial pressure rapidly reaches an equilibrium value corresponding to  $1.27 \cdot 10^{-1}$  atm at 1000°C. In other words, if

no other reaction is involved, Reaction 5-8 is not complete in an inert and closed crucible such as the  $\text{CuF}_2$ -Pt system. Thus, we should have measured a  $\text{CuF}_2$ - $\text{CuO}$ - $\text{Cu}_2\text{O}$  equilibrium in our residue. Since no  $\text{CuO}$  was detected in the XRD analysis of this residue, we suspected that the Inconel-Pt crucible was not as inert as it was meant to be. The analysis of the DSC thermograms for the  $\text{CuF}_2$ -Pt system, presented in the top right side of Figure 5.9, leads to the same conclusion. It can be seen that the first peak upon heating, which is easily detected in the first and second runs (at 745 and 743°C, respectively), drastically fades out in the third and fourth runs (732 and 711°C, respectively). This peak then becomes so weak in intensity that the heat flow axis must be significantly magnified for it to be detected. A corresponding small cooling peak at 713°C can be observed in the third run, but none was detected in the last run. These observations can be explained by the calculated phase diagram in the right side of Figure 5.9. This is the calculated joint between pure oxygen and the hypothetical compound  $(\text{CuF}_2)_{0.936}(\text{CuO})_{0.064}$ , which again corresponds to the original composition of the treated  $\text{CuF}_2$  sample (see blue dashed line in Figure 5.6). The colored arrows show an hypothetical path corresponding to the progressive oxygen impoverishment of the sample for the four consecutive DSC runs. The phase diagram in the right side of Figure 5.9 shows that the colder transition corresponds to the  $\text{CuO}$ - $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{CuF}_2$  ternary eutectic. Hence, the gradual decrease in intensity of this transition, confirms that the reduction of  $\text{CuO}$  is almost complete in the Inconel-Pt crucible after four DSC runs, as the fraction of eutectic liquid drastically drops over the runs. It also shows that the kinetics of the  $\text{CuO}$  reduction is slower in the Pt liner than in the Cu liner. At least another reaction must be involved in order to shift Reaction 5-8 to the right. This parasitic reaction involves  $\text{O}_{2(g)}$  as a reactant and acts as an oxygen well which lowers the oxygen partial pressure in the gas phase and thus favours the reduction of  $\text{CuO}$ . This reaction is assumed to be the oxidation of the Ni sealing. Even if this reaction is exothermic, it can happen without disrupting the DSC signal, since the Ni sealing is located at the top of the crucible, far enough from the sensors. The oxidation of the Ni sealing is discussed and confirmed by a SEM analysis in Section 5.4.3.

Three phase transitions are observed in the DSC curves for the  $\text{CuF}_2$ -Pt system shown in the right side of Figure 5.9. As already discussed, the colder transition is identified in the heating curves with peak onsets at 743 and 745°C. This transition is calculated at 741°C in the optimized phase diagram shown below the thermograms in the right side of Figure 5.9. The peaks for the two other transitions are convoluted. The lower temperature lies between 779 and 791°C and was determined



with the onset of the heating curve. It was identified as the crystallisation temperature of  $\text{Cu}_2\text{O}$ . It was calculated to vary between 779 and 789°C, except for the heating curve of the first run, where the transition may rather correspond to the crystallisation of  $\text{CuO}$  at 791°C. Unfortunately, it was not possible to accurately correlate this first heating peak with the calculated phase diagram owing to optimization constraints. The higher temperature was identified as the *liquidus* lying between 809 and 813°C, and was determined with the onset of the cooling curve. This transition is somewhat overestimated (between 817 and 824°C) in our thermodynamic model in order to take into account the possible occurrence of supercooling.

As mentioned previously, Ehlert and Wang [33, 34] performed DTA measurements for a  $\text{CuF}_2$  sample contained in two open Pt crucibles of different dimensions. They also detected three transitions in each run. The colder transition was identified at 755°C as the binary eutectic temperature between  $\text{CuF}_2$  and  $\text{Cu}_2\text{O}$ . They identified the intermediate transition at 792°C as the crystal structure transformation of  $\text{CuF}_2$ , from a monoclinic structure to an unknown high-temperature crystal structure. The low-temperature monoclinic structure was confirmed with the XRD analysis by Billy and Haendler [36] and with the neutron diffraction analyses by Taylor and Wilson [37] and Fischer et al. [38], who determined the distorted-rutile structure of  $\text{CuF}_2$ . Finally, Ehlert and Wang measured the *liquidus* temperature, which decreased between each run; it was lying between 828°C and 808°C in the first crucible, and between 848°C and 826°C in the second one. The authors assumed that the last run of both series of measurements would be the richest in  $\text{CuF}_2$  owing to substantial mass losses. They extrapolated from their results a temperature of fusion of 836°C for pure  $\text{CuF}_2$  by assuming an ideal liquid solution between  $\text{CuF}_2$  and  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Table 5.7 summarizes the phase transitions identified for the  $\text{CuF}_2$ -Pt system and compares them with those of Ehlert and Wang [33, 34].

Table 5.7 : Comparison of the onset temperatures measured in a Pt crucible and of the related phase transitions identified in this study (DSC experiments in a closed crucible) with those obtained by Wang [33] (DTA experiments in open crucibles, two sets of experiments with crucibles of different dimensions)

| Study                     | Heating Onset<br>(°C) | Cooling Onset<br>(°C) | Calculated<br>(this work)<br>(°C) | Identified Transition                              |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------------|--|
| <b><u>This Study*</u></b> | 711-745               | 713-743               | 740                               | CuF <sub>2</sub> -CuO-Cu <sub>2</sub> O eutectic   |
| 4 runs                    | 779-789               | 797-800               | 740-789                           | Cu <sub>2</sub> O ZPFL**                           |
|                           | -                     | 809-813               | 817-824                           | <i>Liquidus</i>                                    |
|                           | 791                   | -                     | 740-767                           | CuO ZPFL**   |
| <b><u>Wang [33]</u></b>   | 755-758               | 761-764               | 789                               | CuF <sub>2</sub> -Cu <sub>2</sub> O eutectic       |
| 4x3 mm                    | 788-792               | 795-798               | N/A                               | CuF <sub>2</sub> (s <sub>1</sub> →s <sub>2</sub> ) |
| 3 runs                    | 810-817               | 808-828               | N/A                               | <i>Liquidus</i>                                    |
| <b><u>Wang [33]</u></b>   | 751-758               | 738-760               | 789                               | CuF <sub>2</sub> -Cu <sub>2</sub> O eutectic       |
| 10x3 mm                   | 784-788               | 795-799               | N/A                               | CuF <sub>2</sub> (s <sub>1</sub> →s <sub>2</sub> ) |
| 7 runs                    | 817-832               | 826-848               | N/A                               | <i>Liquidus</i>                                    |

\*±10°C at 1000°C

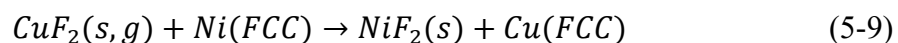
\*\*ZPFL: Zero Phase Fraction Line

Kozak et al. [48], Samouël [49] and Samouël and Champetier [50] performed DTA measurements on binary systems involving CuF<sub>2</sub>. They reported the temperature of fusion of CuF<sub>2</sub> at 855°C and a reversible allotropic transformation of CuF<sub>2</sub> at 605°C. The reported temperature of fusion is almost 20°C higher than the one estimated by Ehlert and Wang [33, 34]. Since the reported purity of CuF<sub>2</sub> was not defined by these authors and since it was not possible to reproduce satisfactorily their measured phase transition with our thermodynamic model, we finally selected the properties of fusion of pure CuF<sub>2</sub> reported by Ehlert and Wang [33, 34]. The allotropic transformation of CuF<sub>2</sub> reported by Samouël and Champetier [50] was not confirmed by our measurements. Indeed, no peak was observed near 605°C, neither by Wang nor us. Samouël and Champetier [50] were unable to quench the high-temperature allotrope of CuF<sub>2</sub> or to analyze it by XRD at high temperature. Thus, the nature of their reported reversible transition at 605°C seems questionable. It may be caused by an external factor, such as the crucible used or unmonitored impurities in the reactant. Therefore, the reported transition at 605°C [50] was not considered in the present work.

### 5.4.3 Analysis of the Corrosion of the Ni Sealing

In order to confirm that the Ni sealing reacted with O<sub>2</sub> in the gas phase and thereby drove the reduction of CuO according to Reaction 5-8 for the CuF<sub>2</sub>-Pt system, the Ni sealing was observed and characterized by SEM coupled with EDX. As seen in Figure 5.8, the corrosion layer on the Ni sealing does contain some oxides, although the measured atomic proportion of oxygen depends a lot on the position of the spectrum. Therefore, it can be concluded that the sealing acts as an oxygen well that “pumps” oxygen out of the gas phase.

In order to better characterize the discontinuous and inhomogeneous corrosion layer, zoomed images of the four areas delimited by the squares in Figure 5.8 were taken and are presented in Appendix 5. The SEM/EDX analyses reveal the presence of Ni, NiO, NiF<sub>2</sub> and a Ni-Cu alloy (approximate composition Ni<sub>2</sub>Cu). The presence of NiO is due to the reaction of the Ni sealing with the O<sub>2</sub> emitted upon reduction of CuO into Cu<sub>2</sub>O (Reaction 5-8). The presence of NiF<sub>2</sub> and of the Ni-Cu alloy is explained by Reaction 5-9, where some CuF<sub>2</sub> (having adhered to the surface of the sealing or having volatilized in the gas phase) reacts with Ni to form NiF<sub>2</sub> and metallic Cu (the latter is miscible in the Ni(FCC) phase above 370°C). This reaction between CuF<sub>2</sub> and Ni was observed experimentally by Haendler et al. [32]



The refined EDX analyses detected traces of Ti, Fe and C, which are attributed to the composition of the Ni 200 alloy.

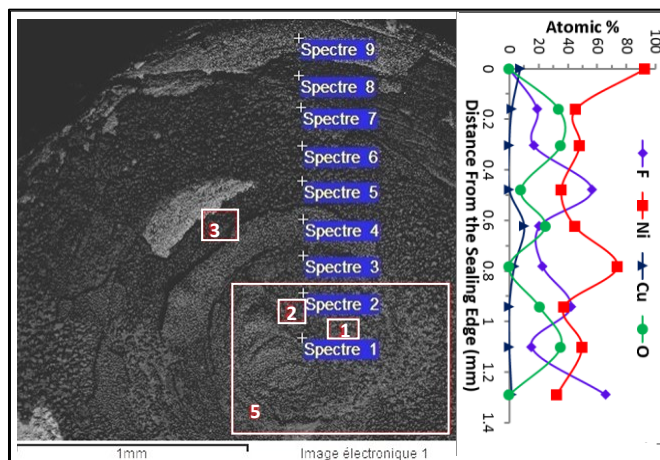


Figure 5.8: Left: Image obtained by SEM of the inhomogeneous corrosion layer on the surface of the Ni sealing. The squares refer to the four areas presented in Appendix 5. + Series of linear EDX analyses taken on the surface of the sample ( $\sim 1 \mu\text{m}$  thick) between the edge and the center of the sealing. Right: Relative percentages of the atomic species detected (Ni, Cu, O and F) as a function of the distance from the edge of the Ni sealing.

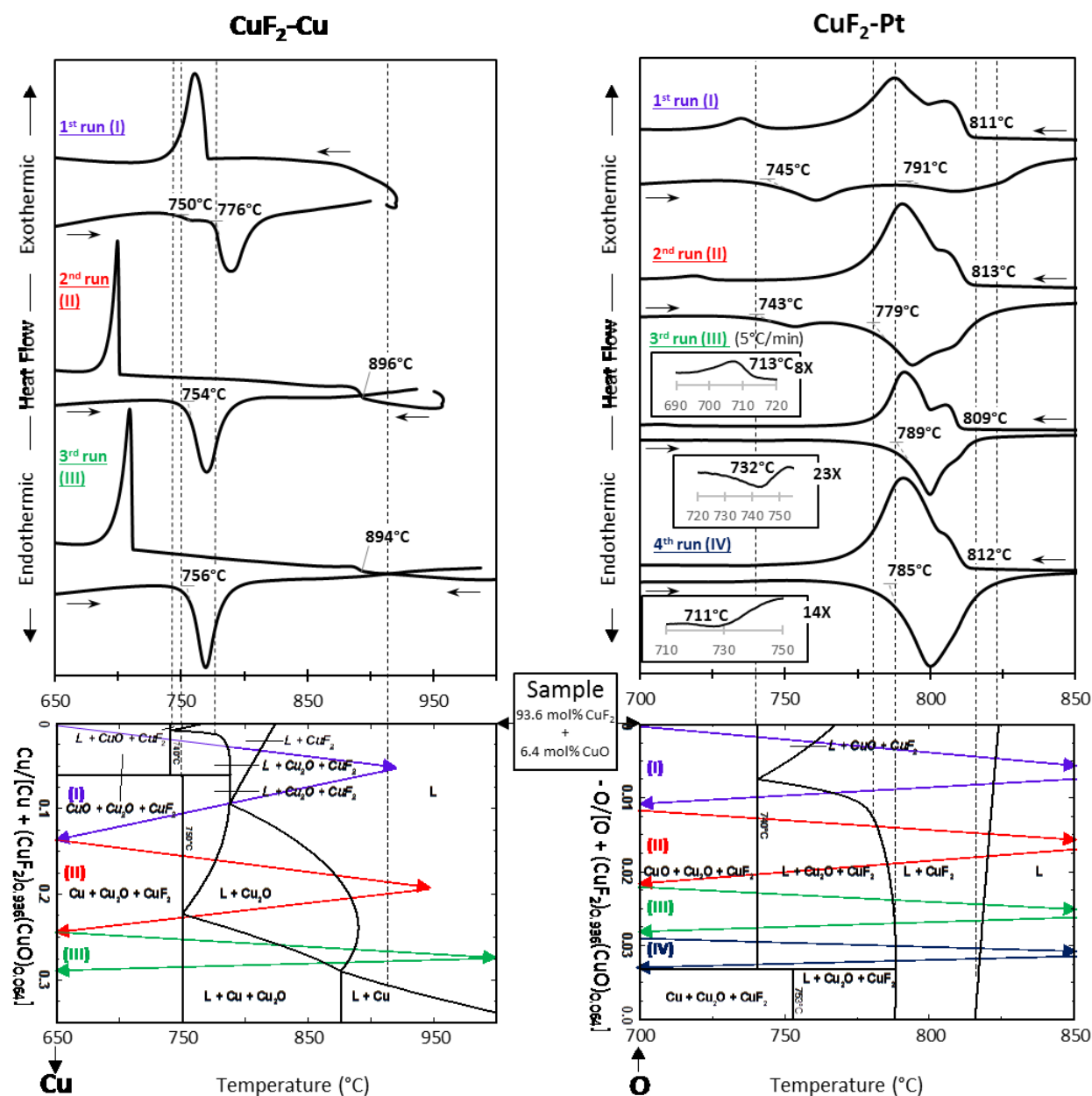
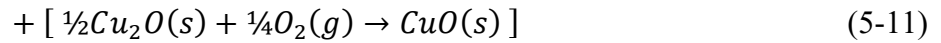


Figure 5.9: Left: CuF<sub>2</sub>-Cu system. – Thermograms (above): Heating and cooling rates of 10°C/min. Maximum temperature increases from run to run. Only the selected onset temperatures are indicated. – Phase diagram (below): Calculated from the thermodynamic model. The origin of the vertical axis corresponds to the sample composition estimated by XRD. The system gets richer in Cu downward the vertical axis. The colored arrows indicate a possible composition shift over the three DSC runs caused by the progression of Reaction 5-7 ( $\text{CuO}(\text{s}) + \text{Cu}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ ) and assuming a decreasing rate of reaction between each run. Right: CuF<sub>2</sub>-Pt system. – Thermograms (above): Heating and cooling rates of 10°C/min (5°C/min for the 3<sup>rd</sup> run). Heat flow axis is magnified for the first peak upon heating in the 3<sup>rd</sup> (23X) and 4<sup>th</sup> (14X) runs and for the last peak upon cooling in the 3<sup>rd</sup> run (8X), in the corresponding boxes. Only the selected onset temperatures are indicated – Phase diagram (below): Calculated from the thermodynamic model. The origin of the vertical axis corresponds to the sample composition estimated by XRD. The system gets poorer in O downward the vertical axis. The colored arrows indicate a possible composition shift over the four DSC runs caused by the progression of Reaction 5-8 ( $2\text{CuO}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ ) followed by the oxidation of the Ni sealing, assuming a decreasing rate of reaction between each run.

#### 5.4.4 Discussion

For the  $\text{CuF}_2\text{-Cu}$  system, Reactions 5-7 and 5-8 have  $\text{CuO}$  as a common reactant. Therefore, these two reactions are competitive. Reaction 5-7 is reported below as Reaction 5-10 and is added to the reversed Reaction 5-8 multiplied by a factor  $\frac{1}{2}$  (Reaction 5-11), so that  $\text{CuO}$  does not appear in the global Reaction 5-12. In order to determine which reaction is favoured, we calculated, using the FactPS database of the FactSage software [14-16], the  $\text{O}_2$  partial pressure required to equilibrate the global Reaction 5-12. At  $1000^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{O}_2) = 5.68 \cdot 10^{-7}$  atm, which is lower than the partial pressure of  $\text{O}_2$  (about  $2 \cdot 10^{-6}$  atm) in the Ar gas (grade 2) which initially filled the crucible. Since  $p(\text{O}_2) > p(\text{O}_2)_{\text{equilib}}$  and since Cu is in excess, the global Reaction 5-12 will be shifted to the right until  $p(\text{O}_2)$  reaches its equilibrium value. Consequently, the gas phase is getting poorer in oxygen. This means that Reaction 5-7 is thermodynamically favoured in comparison with Reaction 5-8 for the  $\text{CuF}_2\text{-Cu}$  system.



As confirmed by the SEM analysis, the presence of oxygen in the corrosion layer of the Ni sealing for the  $\text{CuF}_2\text{-Pt}$  system is caused by the reaction with the  $\text{O}_2$  emitted upon reduction of  $\text{CuO}$  into  $\text{Cu}_2\text{O}$ . The kinetics of this reaction seems to be slow, since the endothermic peak identified upon heating as the  $\text{CuO-Cu}_2\text{O-CuF}_2$  ternary eutectic is still observed in the 4<sup>th</sup> run, even though its intensity is weak. This indicates that Reaction 5-8 may not be completed after four DSC runs. This may be explained by the diffusion constraints at the gas-solid interface of the Ni sealing. Indeed, Reaction 5-9 between  $\text{CuF}_2$  and Ni also occurs at the surface of the sealing, in addition to the oxidation of Ni. Thus, a thin corrosion layer forms on the surface of the sealing, and this layer may significantly hinder the diffusion of oxygen towards metallic nickel, thus inhibiting Reaction 5-8. These kinetic aspects were considered in our interpretation of the thermograms obtained for the  $\text{CuF}_2\text{-Pt}$  system and they had an impact on the resulting thermodynamic model.

## 5.5 Conclusions

The DSC measurements performed in the fluoride-rich region of the Cu-O-F ternary system enabled us to develop a reliable thermodynamic model using the Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation [26] for the liquid metal and the molten oxyfluoride phase. The unavoidable oxide contamination of the  $\text{CuF}_2$  reactant was quantified by XRD analysis and was considered in our model. Moreover, the resulting phase equilibria calculations, in agreement with our DSC measurements conducted in a closed crucible modified from its original design [85], allowed us to untangle the conflicting data reported by several authors. Hence,  $\text{CuF(s)}$  is considered to be a metastable phase, and  $\text{CuF}_2\text{(s)}$  is concluded not to undergo any allotropic transformation unlike the claims of some authors [33, 34, 48-50]. Furthermore, our understanding of the impact of the oxide contamination of the  $\text{CuF}_2$  reactant on the phase equilibria was greatly improved by the XRD and the SEM analyses, both in reducing and in less-reducing conditions. Thus, for the  $\text{CuF}_2\text{-Cu}$  system, the  $\text{CuO}$  impurity is directly reduced into  $\text{Cu}_2\text{O}$  by reacting with the Cu inner liner of the crucible. For the  $\text{CuF}_2\text{-Pt}$  system,  $\text{CuO}$  decomposes into  $\text{Cu}_2\text{O}$  and  $\text{O}_2$ . This reaction is limited both thermodynamically and kinetically, but is favoured by the oxidation of the Ni sealing of the crucible, which acts as an oxygen well.

Although the accuracy and sensitivity of our DSC measurements performed in closed crucibles with Pt or Cu inner liners was largely enough to identify the detected phase transitions and understand the related reaction mechanism, a full calibration of the crucible was not made owing to the lack of time and material resources. A proper calibration should be done prior to new DSC experiments using the same crucible design if higher-precision or quantitative analyses were required.

The present thermodynamic model for the Cu-O-F system will serve as a basis for the development of a thermodynamic database for the entire multicomponent system Cu-Fe-Ni-Na-Al-Ca-O-F, which is relevant for aluminum electrolysis with inert anodes. In order to help with this database extension, a few DSC and XRD measurements were performed with Cu and Pt liners for the  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$ ,  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$  and  $\text{Cu}_2\text{O-NaF}$  systems, using the same experimental procedure as the one described in the present paper (only one or two compositions were considered for each system) [107]. Additional measurements would be needed to cover larger composition ranges for the corresponding systems, thus generating enough data to develop an accurate thermodynamic model.

The thermodynamic database developed for the Cu-O-F system can be used with the FactSage thermochemical software [14-16] to calculate phase diagrams useful for the development of Cu-containing

inert anodes. The experimental results obtained with the Cu inner liner confirmed the severity of the Cu corrosion by molten Cu oxyfluorides, which can react with up to 20 wt% of Cu at 1000°C according to Reaction 5-6, thus forming a  $\text{CuF}_2\text{-CuF-Cu}_2\text{O}$  liquid solution at high temperatures. The developed thermodynamic database predicts that the reaction with Cu is even more important in the fluoride-rich region of the Cu-O-F ternary system than in the Cu-F binary system, emphasizing the strong effect of the oxides present in the liquid solution. This new knowledge on the Cu-O-F system indicates that any contact between molten  $\text{CuF}_2$  and the Cu metallic phase that may compose an inert anode can be highly detrimental for the material lifetime. Precautions should be taken accordingly if  $\text{CuF}_2$  is anticipated to be stable in the electrolysis bath near the anode.

## Acknowledgements

This work was supported by the funding of the Mitacs Globalink program in partnership with Aluminium Pechiney, the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada Graduate Scholarship-Master's, the Rio Tinto Alcan Research Fellowship and the VLab Consortium, formed by Rio Tinto Aluminium, Alcoa, Constellium and Hydro Aluminium.

The drawings of the crucible were kindly provided by Dr. Ondrej Beneš. All experiments were performed at CNRS-CEMHTI laboratory in Orléans (France). Severine Brassamin and Philippe Melin offered technical support for the experimental study. Dr. Aimen Gheribi and Dr. Ioana Nuta provided essential help to find a suitable encapsulation technique of the sample. Dr. Denis Shishin kindly provided thermodynamic data and advice for the optimization of the Cu-O system. Constructive discussions with Philippe Ouzilleau were much appreciated.



## Appendix 1: Calibration curves of the Inconel crucible with a Cu or Pt inner liner

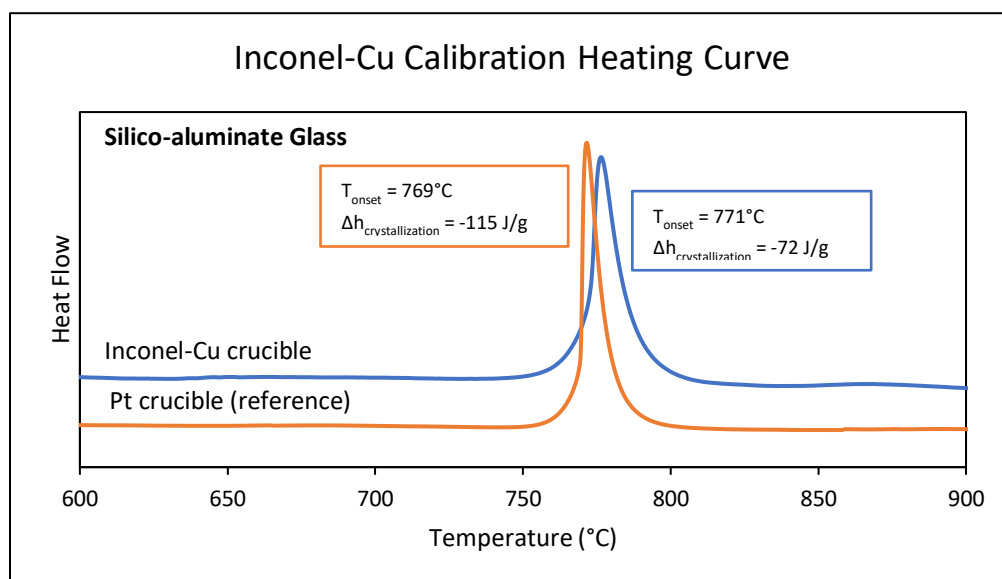


Figure 5.10: Comparison of DSC signals for a silico-aluminate glass heated in a Pt crucible (reference) or in the Inconel-Cu crucible.

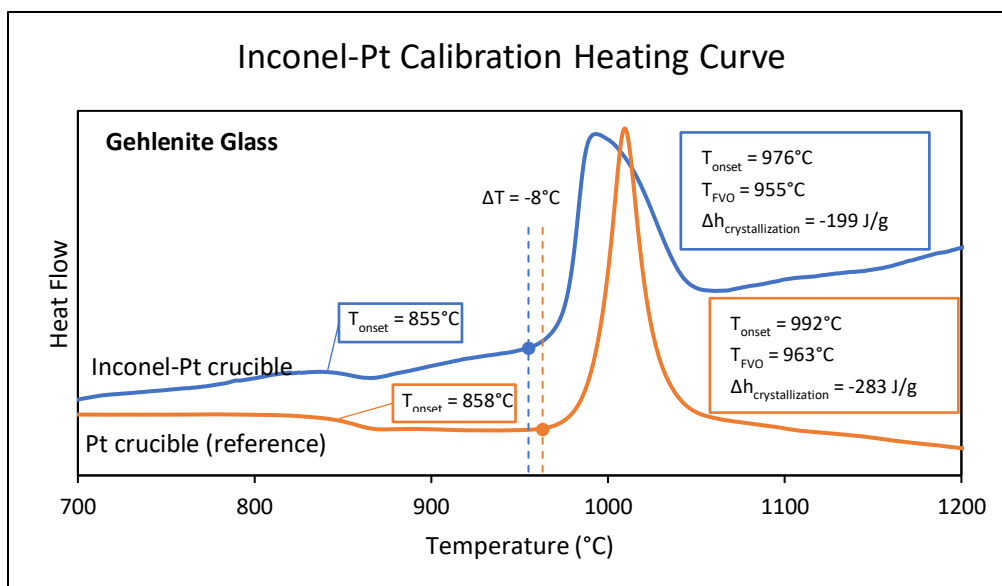


Figure 5.11: Comparison of the DSC signals for a gehlenite glass heated in a Pt crucible (reference) or in the Inconel-Pt crucible. The filled circles in both curves indicate the First Visible Onset (FVO). The difference between the first visible onset temperatures is  $-8^{\circ}\text{C}$ , and the difference between the onset temperatures (determined with the tangent method) is  $-16^{\circ}\text{C}$ .

## Appendix 2 : Calculated O<sub>2</sub> potential in the Cu-O binary subsystem

Figure 5.12 is calculated for isotherms between 1100°C and 1300°C. Experimental data are available for isotherms at higher temperatures but were not considered in the present work because they exceed the validity range of the thermodynamic model, which is limited to 1300°C. Agreement between the calculated isotherms and experimental data is better at temperatures lower than 1200°C. However, gaps at 1250 and 1300°C are attributable to the modeling approach with two liquid solutions discussed in Section 5.3.2. These results are overall satisfactory, since the main purpose of the present work is the modeling of the fluoride-rich region of the Cu-O-F system and not an accurate optimisation of the Cu-O subsystem.

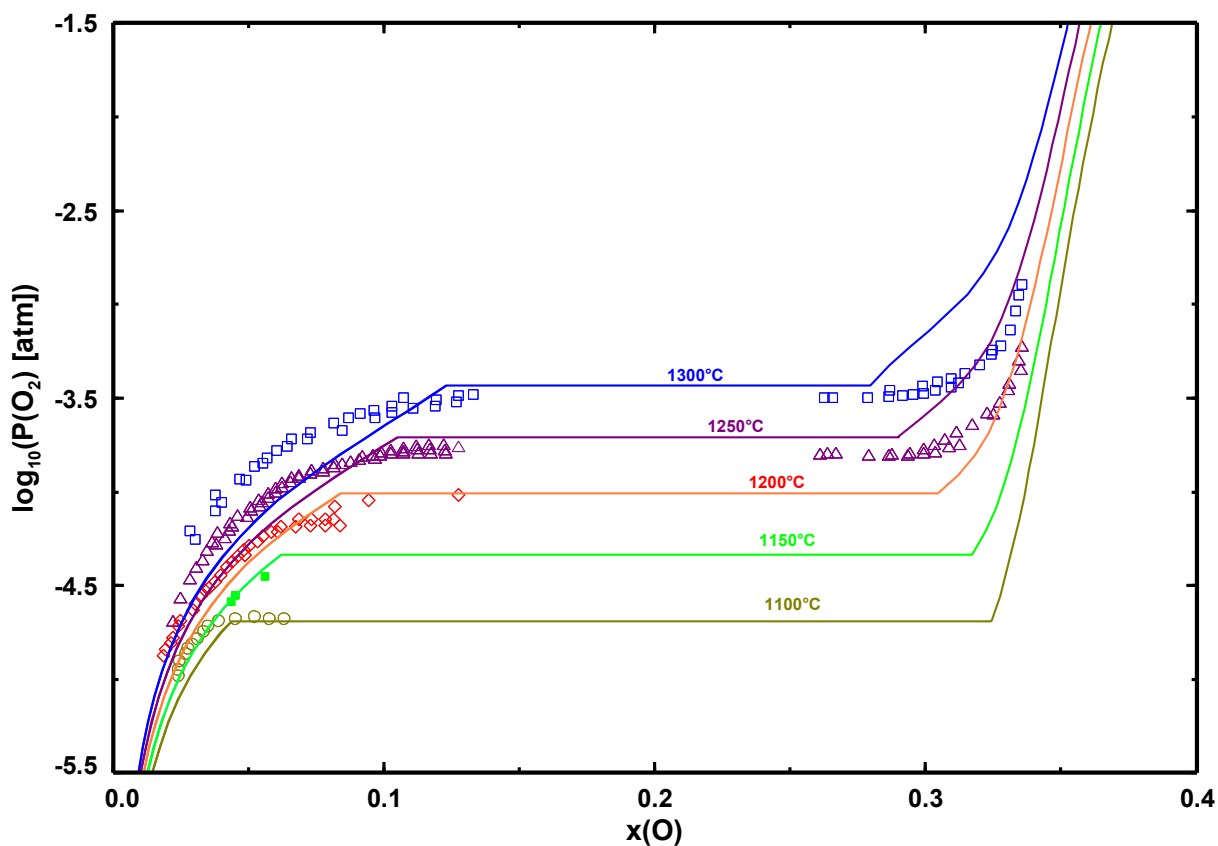


Figure 5.12: Calculated O<sub>2</sub> isotherms in the Cu-O binary subsystem, O<sub>2</sub> potential versus mole fraction of oxygen. Calculated isotherms are compared with experimental data from Taskinen et al. [94, 95].

### Appendix 3 : DSC measurements for the CuF<sub>2</sub> sample

Table 5.8 : Onset temperatures of DSC measurements for the CuF<sub>2</sub> sample

| Inner Liner | Run             | Rate (°C/min) | T <sub>max</sub> (°C) | Onset temperature (°C) |     |     |                      |     |     |
|-------------|-----------------|---------------|-----------------------|------------------------|-----|-----|----------------------|-----|-----|
|             |                 |               |                       | Heating (endothermic)  |     |     | Cooling (exothermic) |     |     |
| Platinum    | 1 <sup>st</sup> | 10            | 1025                  | 745                    | 791 | *   | 807                  | 787 | 743 |
|             | 2 <sup>nd</sup> | 10            | 1025                  | 743                    | 779 | *   | 813                  | *   | 726 |
|             | 3 <sup>rd</sup> | 5             | 976                   | 732                    | 789 | *   | 809                  | 800 | 713 |
|             | 4 <sup>th</sup> | 10            | 1025                  | 711                    | 785 | *   | 812                  | *   | **  |
| Copper      | 1 <sup>st</sup> | 10            | 921                   | 750                    | N/A | 776 | **                   | 771 | N/A |
|             | 2 <sup>nd</sup> | 10            | 957                   | N/A                    | 754 | N/A | 896                  | 701 | N/A |
|             | 3 <sup>rd</sup> | 10            | 1014                  | N/A                    | 754 | N/A | 884                  | 712 | N/A |

\* Not possible to determine the onset temperature owing to convolution of peaks

\*\* No transition detected

N/A: Not applicable

Appendix 4: XRD diffractograms

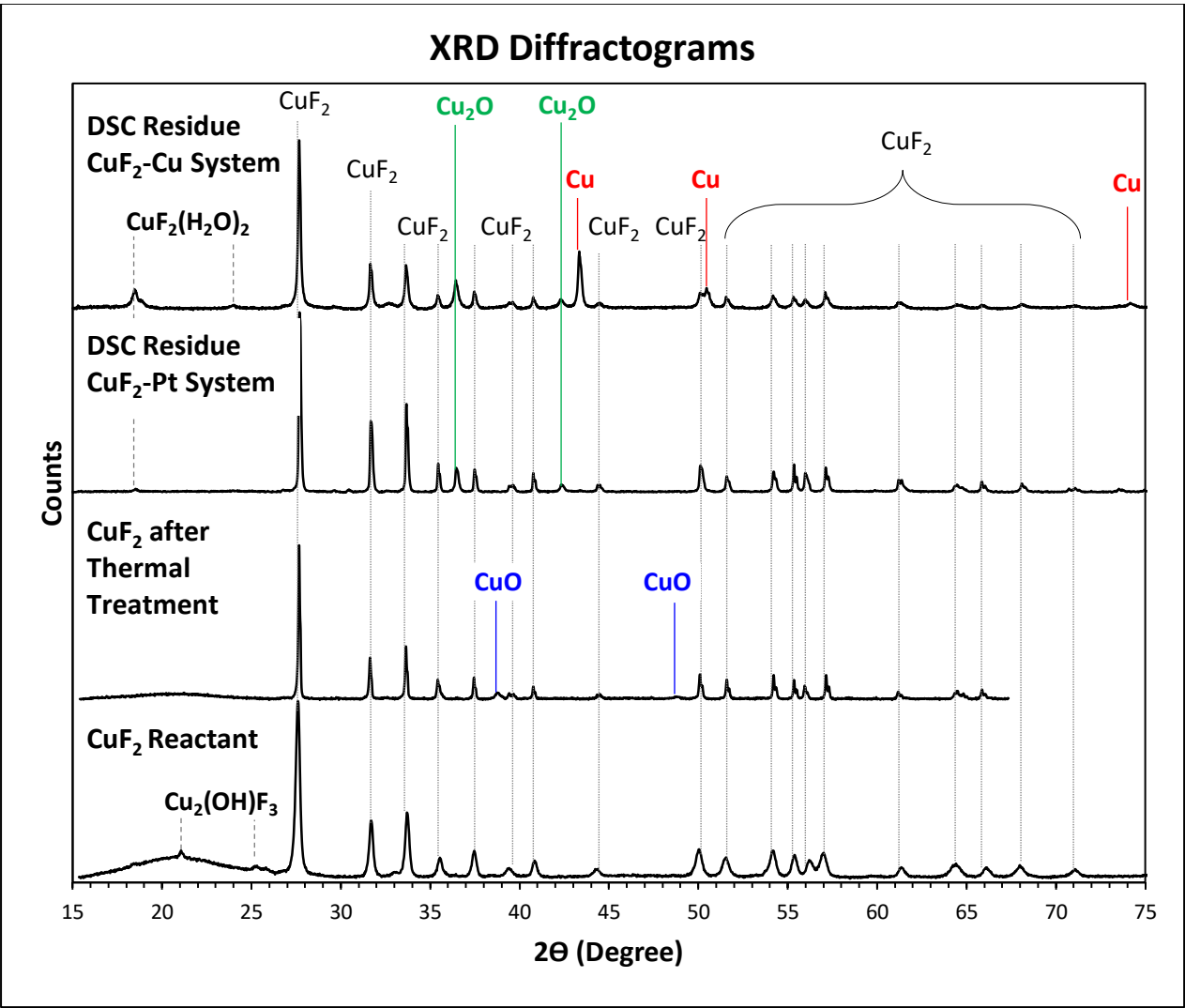


Figure 5.13: From bottom to top: The XRD analysis of the  $\text{CuF}_2$  reactant revealed the presence of a copper hydroxyfluoride phase ( $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{F}_3$ ). The diffraction peaks are broad, indicating smaller crystal sizes. After a thermal treatment at  $450^\circ\text{C}$  during four hours, the hydroxyfluoride phase disappears and a few percents of  $\text{CuO}$  are formed. The peak width is narrower, which is a sign of the crystal growth during the treatment. The curves in the signal between 15 and 25 degrees for these two diffractograms (before and after the thermal treatment) are due to the plastic dome over the sample that prevents water absorption. After the DSC measurements, the residues were recovered and analyzed. For both the  $\text{CuF}_2$ -Pt and  $\text{CuF}_2$ -Cu systems, the residues were contaminated with  $\text{Cu}_2\text{O}$  and no trace of  $\text{CuO}$  was detected. The presence of copper fluoride hydrate ( $\text{CuF}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ) in both residues was due to the slightly hygroscopic character of  $\text{CuF}_2$ , which was manipulated under ambient conditions during its recovery. Finally, the presence of crystallized Cu in the residue for the  $\text{CuF}_2$ -Cu system is clearly shown with strong peaks which are not observed in the other diffractograms.

## Appendix 5: Microstructures of the corrosion layer on the Ni sealing

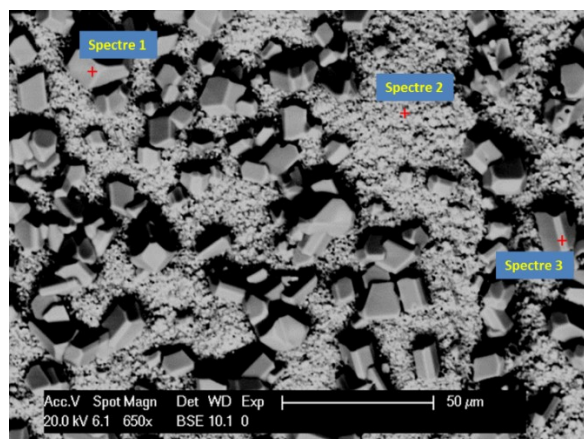


Figure 5.14: Area 1 of the SEM analysis near the center of the Ni sealing (Figure 5.7). “Spectre” 1: NiO. “Spectre” 2 & 3:  $\text{NiF}_2$ +Ni with NiO traces.

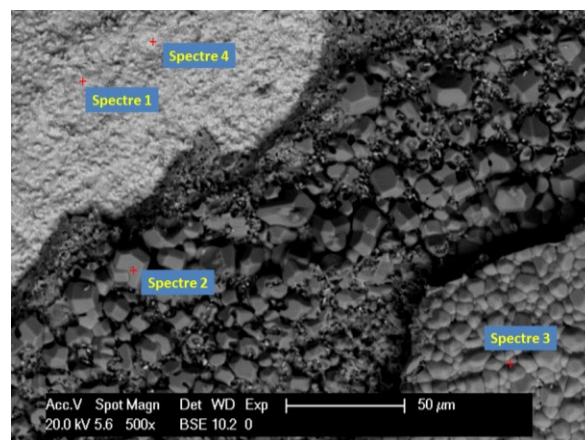


Figure 5.16: Area 3 of the SEM analysis at about 1 mm from the center of the Ni sealing (Figure 5.7). “Spectre” 1: Ni-Cu alloy. “Spectre” 2: Ni+ $\text{NiF}_2$  and traces of Ni-Cu alloy. “Spectre” 3:  $\text{NiF}_2$ +Ni-Cu alloy (traces). “Spectre” 4: Ni-Cu alloy+NiO (traces).

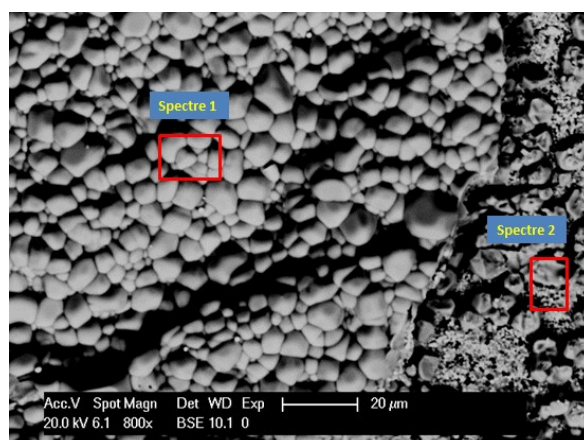


Figure 5.15: Area 2 of the SEM analysis near the center of the Ni sealing (Figure 5.7). “Spectre” 1:  $\text{NiF}_2$  (major phase), Ni-Cu alloy+NiO+Ni (minor phases). “Spectre” 2:  $\text{NiF}_2$ +NiO.



Figure 5.17: Area 5 (broad region) near the center of the Ni sealing (Figure 5.7). Average composition of the entire region:  $\text{NiF}_2$ +NiO (major phases), Ni-Cu alloy (minor phase), Fe+Ti+C (traces).

## CHAPITRE 6 ÉVALUATION EXPÉRIMENTALE ET THERMODYNAMIQUE DU SYSTÈME Cu-Na-Al-O-F

Ce chapitre présente les résultats des mesures de DSC et des analyses de DRX pour les systèmes binaires et ternaires du système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$  (avec une faible teneur initiale en  $\text{CuO}$  dans les échantillons provenant du  $\text{CuF}_2$  traité thermiquement) et le développement de la base de données thermodynamique associée à ces résultats. De plus, l'étude expérimentale de la région riche en  $\text{NaF}$  du système  $\text{NaF-Cu}_2\text{O}$  a été évaluée expérimentalement selon une approche exploratoire. Pour ce système réciproque, un modèle thermodynamique basé partiellement sur des approximations à partir de systèmes chimiques analogues a été développé et est en très bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus. Les capacités calorifiques des composés intermédiaires, les nombres de coordination et les paramètres d'interaction de la solution liquide sont présentés à la fin du chapitre (Section 6.4). L'évaluation thermodynamique de la solution liquide de ce système est incomplète, puisqu'elle ne permet que de représenter des bains cryolithiques à très faible teneur en oxygène. L'effet de la teneur en alumine dissoute n'est donc pas pris en compte et devra être le sujet d'un travail ultérieur. Un survol des solutions solides du système chimique  $\text{Cu-Na-Al-O-F}$  pour lesquelles les espèces cationiques de cuivre sont ou pourraient être stables sur certains sous-réseaux est présenté à l'Annexe D.

La Figure 6.1 permet de situer la composition des échantillons de la présente étude dans le système ternaire  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$ . Cette figure est idéalisée, puisqu'elle ne tient pas compte de la présence de traces d'impuretés oxydées dans les échantillons. La majorité des mesures de DSC décrites dans ce chapitre ont été effectuées dans le creuset fermé en Inconel décrit aux Sections 4.4 et 5.2.3, avec des creusets internes de cuivre ou de platine. Un échantillon du système  $\text{NaF-AlF}_3$  à un CR de 6.6 ne faisant pas partie du plan d'expérience (Tableau 4.1), a été effectué dans un creuset de BN monocouche, afin d'obtenir un thermogramme de référence en absence de  $\text{CuF}_2$  dans le système. Pour éviter les ambiguïtés, la nature du creuset en contact avec l'échantillon à l'étude est indiquée de la manière suivante dans ce chapitre : Espèce 1-Espèce 2-(Espèce 3)-Creuset. Par exemple, l'échantillon du plan d'expérience composé de  $\text{CuF}_2$  et de  $\text{NaF}$  et testé dans la cellule en Inconel avec un creuset interne de  $\text{Cu}$  est noté «  $\text{CuF}_2\text{-NaF-Cu}$  ».

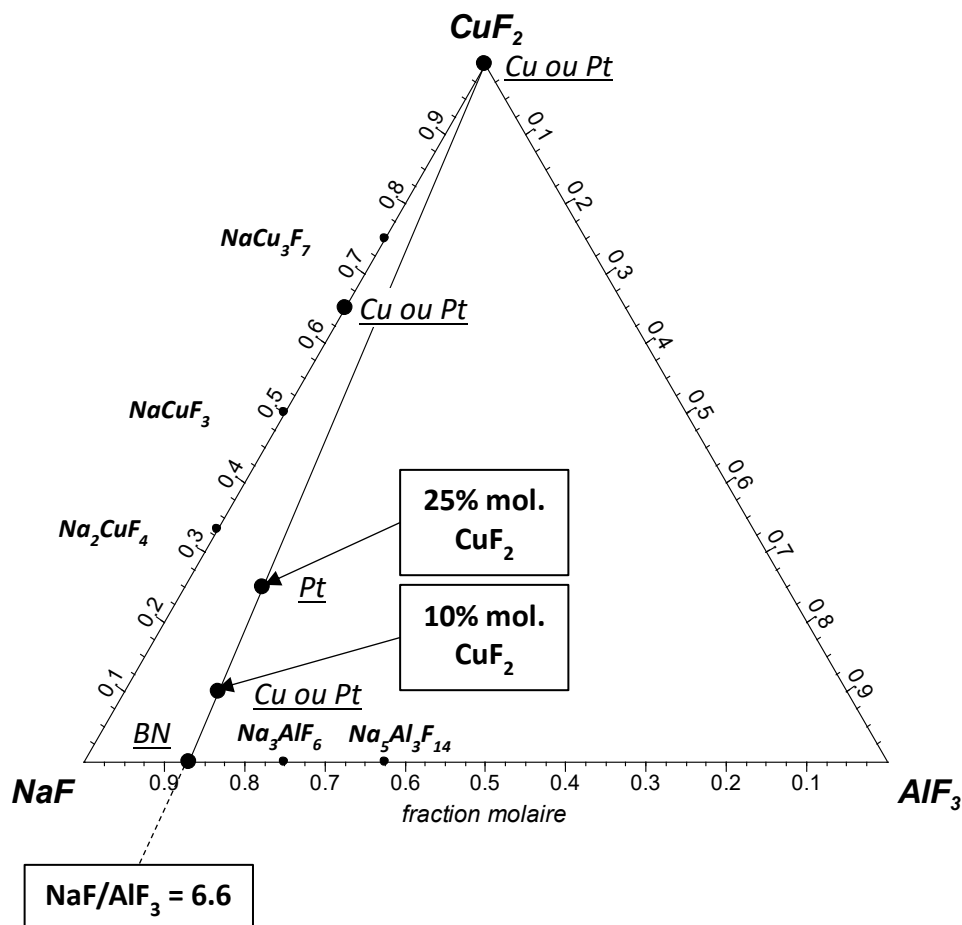


Figure 6.1 : ● Échantillons testés dans le système  $\text{CuF}_2$ - $\text{NaF}$ - $\text{AlF}_3$  : Les espèces soulignées adjacentes indiquent la nature du creuset en contact avec l'échantillon. • Composés intermédiaires des joints binaires  $\text{CuF}_2$ - $\text{NaF}$  et  $\text{NaF}$ - $\text{AlF}_3$ .

## 6.1 Système $\text{CuF}_2$ - $\text{NaF}$

Une revue de la littérature pour le système  $\text{CuF}_2$ - $\text{NaF}$  est présentée dans la Sous-section 2.2.3.

Un échantillon du système  $\text{CuF}_2$ - $\text{NaF}$ , dont la composition molaire en  $\text{CuF}_2$  est de 65%, a été étudié par DSC dans le présent travail. Cette composition correspond à celle de l'eutectique entre le  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  et le  $\text{NaCuF}_3$  identifiée par Kozak et al. [48]. Ces auteurs ont mesuré cet eutectique à 603°C dans un système ouvert par ATD. Ils identifient un deuxième eutectique dans ce système, entre les composés  $\text{NaCuF}_3$  et  $\text{Na}_2\text{CuF}_4$ , à une composition de 45% molaire en  $\text{CuF}_2$ . Cette dernière composition n'a cependant pas été étudiée expérimentalement dans le présent travail. L'échantillon

(65% molaire de  $\text{CuF}_2$ ) a été testé en conditions réductrices (système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-Cu}$ ) et en conditions neutres (système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-Pt}$ ). Une analyse de DRX a été effectuée sur les résidus de chacun de ces deux systèmes, afin de confirmer la présence des composés intermédiaires  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  et  $\text{NaCuF}_3$  observés et caractérisés par Kozak et al. et d'observer l'effet des impuretés oxydées sur le système.

### 6.1.1 Résultats des mesures de DSC

La Figure 6.2 présente les thermogrammes obtenus par DSC pour les systèmes  $\text{CuF}_2\text{-NaF-(Cu, Pt)}$ . L'échantillon étudié dans le creuset interne de Cu a été chauffé jusqu'à une température maximale d'environ  $700^\circ\text{C}$ , tandis que celui étudié dans le creuset interne de Pt a été chauffé jusqu'à environ  $675^\circ\text{C}$ . L'allure des courbes est reproductible de cycle en cycle, et ce, indépendamment de la nature du creuset interne utilisé. Cette reproductibilité entre les deux systèmes n'était pas observée pour les systèmes  $\text{CuF}_2\text{-(Cu, Pt)}$  (Section 5.4) et tend à indiquer que le creuset interne de Cu ne serait pas significativement attaqué par l'échantillon du système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-Cu}$ , contrairement à celui du système  $\text{CuF}_2\text{-Cu}$  (Section 5.4.1).

Les premiers cycles de chaque système ne sont pas considérés dans l'analyse des thermogrammes, pour éviter les erreurs d'interprétation causées par une inhomogénéité de l'échantillon. La présence de deux pics superposés au refroidissement semble indiquer la présence d'une zone d'équilibre entre un liquide eutectique et une phase solide. Le pic le plus énergétique est celui du « pseudo-liquidus » (une phase liquide majoritaire en équilibre avec des traces de  $\text{CuO(s)}$  et/ou de  $\text{Cu}_2\text{O(s)}$ ), ce qui semble indiquer la présence d'un liquide eutectique en proportion minoritaire. En prenant le début des pics au refroidissement par la méthode des tangentes, la température du « pseudo-liquidus » est située entre  $585^\circ\text{C}$  (creuset interne de Pt) et  $589^\circ\text{C}$  (creuset interne de Cu). Celle de l'eutectique est prise sur la courbe du chauffage et est située entre  $573^\circ\text{C}$  (Pt) et  $576^\circ\text{C}$  (Cu).



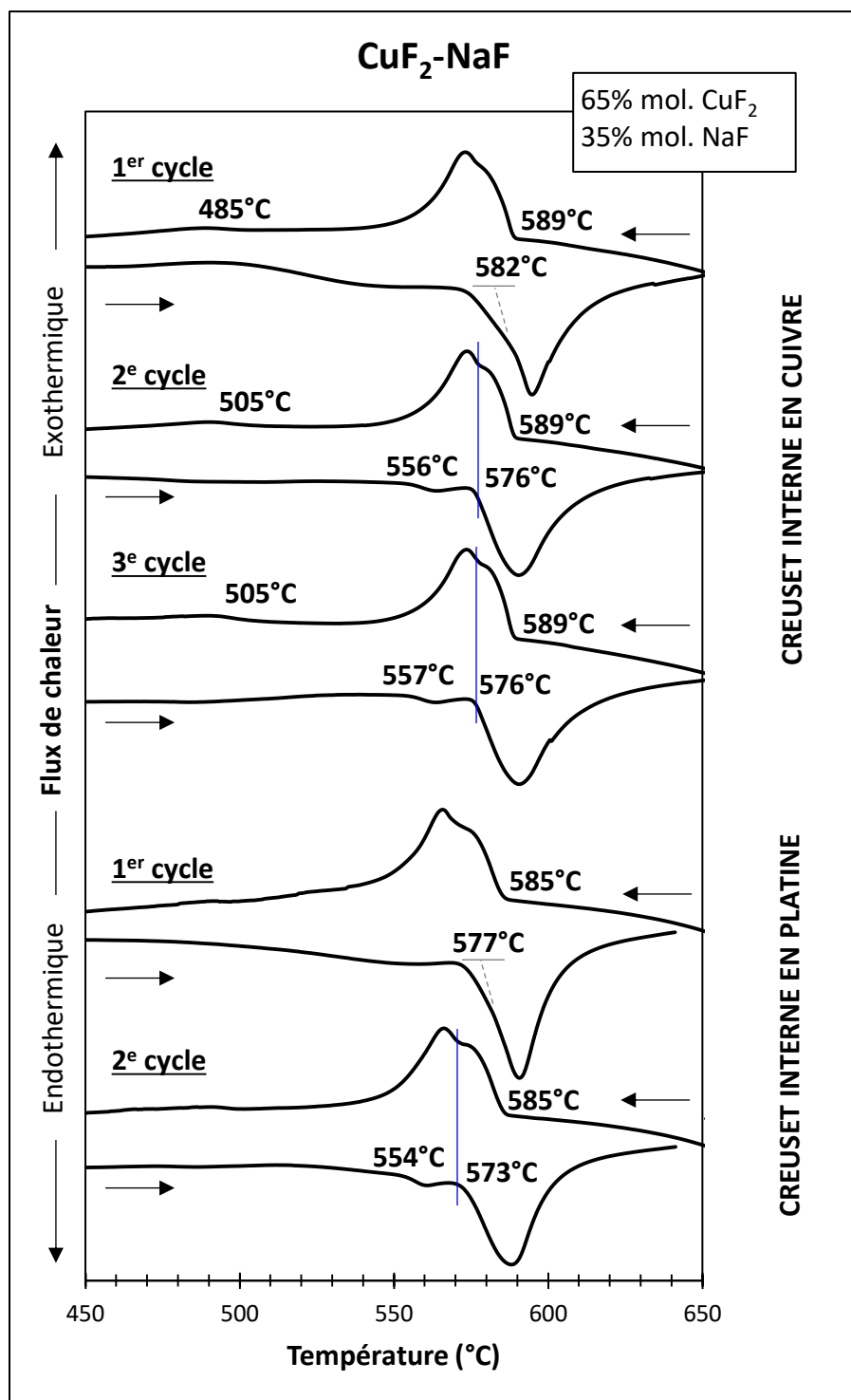


Figure 6.2 : Thermogrammes pour le système CuF<sub>2</sub>-NaF dans un creuset interne de Cu (3 cycles du haut) et un creuset interne de Pt (2 cycles du bas). Les lignes verticales bleues indiquent le point d'inflexion dans la courbe de refroidissement qui correspond au *solidus* (température de l'eutectique) identifié sur la courbe de chauffage.

Le premier pic observé au chauffage, entre 554 et 557°C, ne correspond pas à l'eutectique, puisqu'il se situe à des températures inférieures au pic du *solidus* au refroidissement. Il pourrait plutôt s'agir de la température de décomposition péritectoïde du  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$ . Cette hypothèse ne peut être confirmée, étant donné qu'une seule composition du système  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  a été testée et que Kozak et al. [48] ont plutôt mesuré la décomposition péritectique du  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$ . Par contre, la présente étude de DSC ne permet pas de confirmer la décomposition péritectique du  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  rapportée par ces auteurs, puisque dans ce cas, aucun pic associé à une transition en phase solide ne devrait être observé sur les thermogrammes. Pour cette raison, l'évaluation thermodynamique du système  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  (Section 6.1.3) est effectuée en supposant une décomposition péritectoïde du  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$ . Une autre hypothèse possible pour expliquer le pic mesuré entre 554 et 557°C est l'existence d'un allotrope pour le  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$ . La transition observée correspondrait alors au passage de la structure monoclinique du  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  identifiée par Renaudin et al. [58, 59] à une structure non identifiée. La décomposition péritectique du  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  prédite par Kozak et al. pourrait avoir lieu. Cette hypothèse n'est pas privilégiée dans la présente étude, mais pourrait très bien s'appliquer si des évidences expérimentales de cette dernière transition en phase solide étaient obtenues dans le futur.

Comme la composition ciblée pour cette expérience était celle d'un liquide eutectique, un seul pic de fusion nettement défini au chauffage comme au refroidissement était attendu dans les thermogrammes. Cependant, au cours de la préparation de l'échantillon, la présence d'environ 5% molaire de  $\text{CuO}$  dans le  $\text{CuF}_2$  n'a pas été compensée pour maintenir le ratio  $\text{CuF}_2/\text{NaF}$  à 65/35. Ce faisant, en pondérant la composition de l'échantillon dans le binaire  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$ , on obtient un système légèrement plus riche en  $\text{NaF}$  que la composition du liquide eutectique donnée par Kozak et al. [48], soit 63.8% molaire de  $\text{CuF}_2$ . Il pourrait s'agir d'une cause de la présence d'une région de deux phases entre 573 et 589°C.

En résumé, les résultats de DSC de la présente étude indiquent des transitions de phases qui n'ont pas été relevées par Kozak et al. [48], lequel ne rapporte qu'une seule transition pour un échantillon semblable. De plus, la température de la transition la plus énergétique, entre 585 et 589°C, est inférieure d'une vingtaine de degrés Celsius par rapport à celle rapportée par ces auteurs.

Figure 6.3 : Diffractogrammes pour le système  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  dans une cellule avec un creuset interne de Cu (en haut) ou de Pt (en bas). La position en angle  $2\theta$  des pics indexés pour chacune des phases cristallines détectées est indiquée par les lignes verticales. Les pics non identifiés par une ligne verticale correspondent à des positions non indexées.

L'interprétation des résultats de cette analyse DRX n'est pas simple. Comme prévu, les composés intermédiaires  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  et  $\text{NaCuF}_3$  sont identifiés. Par contre, des pics de diffraction associés au  $\text{Na}_2\text{CuF}_4$ , le troisième composé intermédiaire du système binaire  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  rapporté par Kozak et al. [48], sont indexés. Le  $\text{Na}_2\text{CuF}_4$  n'était pas attendu dans les résidus. Le fait qu'il soit observé autant en creuset interne de Cu que de Pt indique que sa formation ne dépend pas du creuset interne dans lequel les mesures de DSC ont été effectuées. De plus, la présence de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dans le résidu du système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-Cu}$  indique que le  $\text{CuO}$  a été réduit par le cuivre de la paroi du creuset interne. Dans le résidu du système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-Pt}$ , seulement le  $\text{CuO}$  est identifié par DRX. Conséquemment, la Réaction 5-7 observée pour le système  $\text{CuF}_2\text{-Cu}$  (Section 5.4.1) l'est également pour le système  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  étudié en présence de Cu. À l'inverse, la Réaction 5-8 observée pour le système  $\text{CuF}_2\text{-Pt}$  et qui conduit à l'oxydation du bouchon de nickel, ne semble pas avancer suffisamment pour que du  $\text{Cu}_2\text{O}$  soit identifié dans le résidu du système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-Pt}$ . Finalement, on distingue des pics non indexés de forte intensité dans les deux diffractogrammes de la Figure 6.3, c.-à-d. des pics pour lesquels on ne peut associer aucune phase cristallisée pure répertoriée dans la littérature. De plus, les pics de diffraction associés à des phases non indexées ( $\varphi_{\text{ni}}$ ) sont observés aux mêmes positions (en termes d'angle) et à des intensités relatives similaires pour les deux échantillons. En comparant les intensités relatives des pics appartenant à des phases indexées ( $\varphi_{\text{i}}$ ), une estimation de la composition des phases connues des résidus est obtenue, dont les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 6.1 : Compositions partielles des résidus des systèmes  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  estimées par une analyse de DRX

| <b>Phases indexées</b>    | <b><math>\varphi_{\text{i}}</math> du résidu – <math>\text{CuF}_2\text{-NaF-Cu}</math><br/>(% massique)*</b> | <b><math>\varphi_{\text{i}}</math> du résidu – <math>\text{CuF}_2\text{-NaF-Pt}</math><br/>(% massique)*</b> |
|---------------------------|--|--|
| $\text{NaCu}_3\text{F}_7$ | 31   | 28   |
| $\text{NaCuF}_3$          | 59   | 65   |
| $\text{Na}_2\text{CuF}_4$ | 6  | 4  |
| $\text{Cu}_2\text{O}$     | 4  | -  |
| $\text{CuO}$              | -  | 4  |

\*Incertitude de  $\pm 2\%$  massique

L'identification formelle de la formule chimique de cette phase ou de sa structure cristalline par des méthodes de caractérisation expérimentale excède les objectifs de la présente recherche. Malgré tout, différentes hypothèses sont avancées pour expliquer la présence de ces pics :

- Formation d'un hydrate ou hydrolyse d'un composé intermédiaire à l'ouverture de la cellule;
- Formation d'une solution solide;
- Formation d'un composé intermédiaire ternaire non répertorié;
- Une combinaison de ces trois causes.

Pour identifier lequel des scénarios ci-dessus est le plus probable, la composition élémentaire de l'échantillon est comparée à celle des phases indexées ( $\varphi_i$ ) des résidus dans le Tableau 6.2. En faisant un bilan atomique simple pour chacun des éléments, on peut estimer la composition globale des phases non indexées ( $\varphi_{ni}$ ). Le bilan atomique pour un élément « j » s'écrit de la manière suivante :

$$n_{j,\varphi_{ni}} = n_{j,\text{éch.}} - n_{j,\varphi_i} \quad (6-1)$$

$$X_{j,\varphi_{ni}} n_{\varphi_{ni}} = X_{j,\text{éch.}} n_{\text{éch.}} - X_{j,\varphi_i} n_{\varphi_i} \quad (6-2)$$

Le système est défini comme étant l'échantillon d'une taille d'une mole d'atomes. On suppose qu'aucune réaction, aucune perte et aucun gain de masse n'ont lieu avec l'extérieur du système. Dans ce cas :

$$n_{\text{éch.}} = n_{\varphi_{ni}} + n_{\varphi_i} = 1 \quad (6-3)$$

En substituant 6-3 dans 6-2 et en réarrangeant :

$$X_{j,\varphi_{ni}} = \frac{X_{j,\text{éch.}} - X_{j,\varphi_i} n_{\varphi_i}}{1 - n_{\varphi_i}} \quad (6-4)$$

Afin de simplifier le raisonnement, les impuretés de CuO et de Cu<sub>2</sub>O ne sont pas considérées dans les bilans atomiques. Ainsi, les compositions des deux résidus analysés par DRX sont identiques et sont comparées à la composition théorique de l'échantillon au Tableau 6.2.

Tableau 6.2 : Composition élémentaire de l'échantillon de  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  comparée à celle des résidus en négligeant les impuretés oxydées ( $\text{CuO}$  et  $\text{Cu}_2\text{O}$ )

| Élément « j » | $X_{j,\text{éch.}}$<br>(% mol) | $X_{j,\varphi_i}$ des résidus – $\text{CuF}_2\text{-NaF-(Cu, Pt)}$<br>(% mol) | Écart |
|---------------|--------------------------------|---|-------|
| Cu            | 24                             | 22  | -2    |
| Na            | 14                             | 17  | +3    |
| F             | 62                             | 61  | -1    |

Les deux compositions du Tableau 6.2 sont indiquées sur le diagramme ternaire de la Figure 6.4. On y observe que la composition des phases indexées des résidus est située sur le joint entre le  $\text{CuF}_2$  et le  $\text{NaF}$ . Par contre cette composition est enrichie en  $\text{NaF}$ , comparativement à la composition de l'échantillon. Selon l'Équation 6-4, la composition globale de la ou les phase(s) non indexées doit être située sur le joint binaire  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  et être plus riche en cuivre et en fluor que l'échantillon de départ. Dans cette analyse simplifiée, les contraintes imposées par le bilan de matière éliminent les hypothèses de la formation d'un composé ternaire ou d'une solution solide pour expliquer la présence de pics non indexés, car dans ces deux cas,  $X_{j,\varphi_{ni}}$  ne serait pas situé sur le joint  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$ .

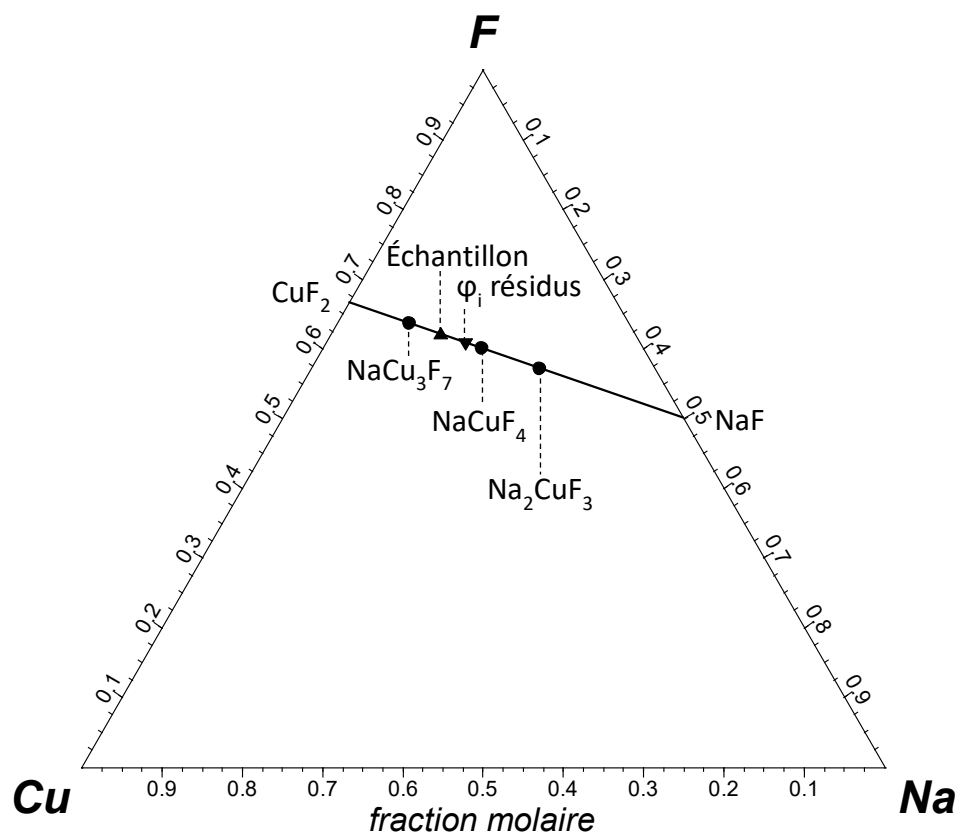
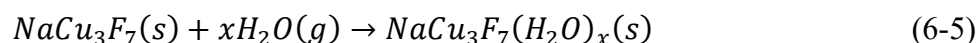


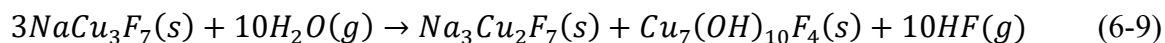
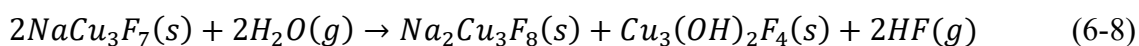
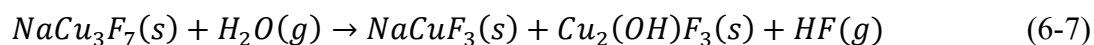
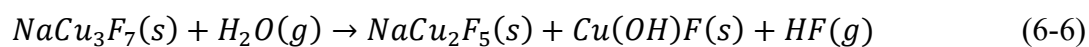
Figure 6.4 : Triangle de Gibbs du système ternaire Cu-Na-F : ▲ Échantillon étudié du système binaire  $\text{CuF}_2$ -NaF. ▼ Composition des phases indexées des résidus des systèmes  $\text{CuF}_2$ -NaF-(Cu,Pt). ● Composés intermédiaires du joint binaire  $\text{CuF}_2$ -NaF.

L'option de l'hydratation ou de l'hydrolyse d'un composé intermédiaire est l'hypothèse la plus probable pour expliquer la présence de pics non indexés sur les diffractogrammes de la Figure 6.3. Comme le seul composé intermédiaire connu du joint binaire  $\text{CuF}_2$ -NaF qui est plus riche en  $\text{CuF}_2$  que l'échantillon est le  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$ , il est probable que ce composé se soit hydraté ou hydrolysé partiellement après l'ouverture des creusets.

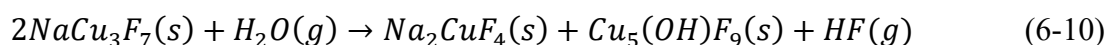
À partir de l'Équation 6-4, en supposant que la seule phase non indexée présente dans les résidus soit un hydrate de  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  et en admettant que chaque mole de  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  forme une mole d'hydrate selon la Réaction 6-5, la proportion molaire des phases indexées est d'environ 55%.



Malgré que le scénario de l'hydratation du  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  soit plausible, il ne permet pas d'expliquer la présence de  $\text{Na}_2\text{CuF}_4$  dans les résidus. Par ailleurs, Kozak et al. [48], qui ont observé et caractérisé le  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$ , indiquaient à propos de ce composé qu'« Abandonné à l'atmosphère ambiante du laboratoire il s'hydrolyse et évolue en quelques jours. ». Les auteurs n'ont cependant pas identifié la structure cristalline ni la formule chimique des produits de l'hydrolyse du  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$ . De plus, certains hydroxyfluorures de Cu sont répertoriés, soient  $\text{Cu}(\text{OH})\text{F}$  [108],  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{F}_3$  [109],  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{F}_4$  [108] et  $\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}\text{F}_4$  [110]. Parmi ces hydroxyfluorures, le  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{F}_3$  a été identifié par analyse DRX dans le réactif brut de  $\text{CuF}_2$ . Les Réactions 6-6 à 6-9 présente des réactions d'hydrolyse hypothétiques du  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  dont les produits sont les cinq hydroxyfluorures répertoriés.



De ces quatre réactions d'hydrolyse du  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$ , seulement la Réaction 6-7, dont les produits solides sont le  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{F}_3$  et le  $\text{NaCuF}_3$ , est envisageable. Les trois autres réactions forment des fluorures de sodium et de cuivre qui ne sont pas observés. Bien que la Réaction 6-7 est une réaction d'hydrolyse du  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  réaliste, le diffractogramme du  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  ne correspond pas aux pics non indexés de la Figure 6.3. La réaction d'hydrolyse suivante est donc proposée :



Cette réaction d'hydrolyse est une hypothèse intéressante pour expliquer la présence de pics non-indexés dans le diffractogramme du résidu, puisqu'elle permettrait en plus d'expliquer la présence de  $\text{Na}_2\text{CuF}_4$  dans les résidus. En posant l'hypothèse de l'hydratation du  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  selon la Réaction 6-10, les pics non-indexés seraient associés à l'hydroxyde  $\text{Cu}_5(\text{OH})\text{F}_9$ , qui n'est toutefois pas rapporté dans la littérature. Sa structure cristalline n'est donc pas indexée dans la base de données cristallographiques utilisée pour analyser les résidus. Le Tableau 6.3 présente une estimation de la composition des résidus avant qu'ils n'aient été exposés à l'air, en respectant la stœchiométrie de la réaction d'hydrolyse du  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  et en supposant que le  $\text{Na}_2\text{CuF}_4$  identifié dans l'échantillon est formé par cette réaction.



Tableau 6.3 : Composition élémentaire de l'échantillon de  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  comparée à celles des résidus estimées en considérant l'hydrolyse partielle du  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$

| Élément<br>« j » | $X_{j,\text{éch.}}$<br>(% mol) | $X_{j,\text{résidu}} - \text{CuF}_2\text{-NaF-Cu}$<br>(% mol) | ER*<br>(%) | $X_{j,\text{résidu}} - \text{CuF}_2\text{-NaF-Pt}$<br>(% mol) | ER*<br>(%) |
|------------------|--------------------------------|---|------------|---|------------|
| Cu               | 24                             | 23  | -4         | 23  | -6         |
| Na               | 14                             | 15  | 10         | 16  | 16         |
| F                | 62                             | 62  | -1         | 61  | -1         |

\*ER : Écart Relatif

Selon l'hypothèse de l'hydrolyse de  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$ , la composition estimée du système s'approche de celle de l'échantillon initial, mais elle demeure trop riche en Na, surtout pour le système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-Pt}$ .

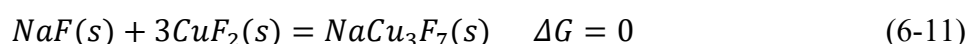
Les réactions d'hydratation et d'hydrolyse du  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  pourraient avoir lieu simultanément. Par exemple, après une exposition aux conditions ambiantes, une particule ayant un cœur de  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  pourrait avoir une couche externe d'hydrate formée par-dessus une couche de  $\text{Na}_2\text{CuF}_4$  et de  $\text{Cu}_5(\text{OH})\text{F}_9$ . Ces couches pourraient se former en raison d'un gradient d'activité (pression partielle) d' $\text{H}_2\text{O}$ , décroissant de l'extérieur vers le centre de la particule. Cependant, ces hypothèses ne peuvent pas être vérifiées pour l'instant. Des tests supplémentaires devraient être effectués afin de les valider. Ces tests sont proposés dans la sections « Conclusion et recommandations ».

### 6.1.3 Évaluation thermodynamique

Dans cette sous-section, les diagrammes de phases calculés à partir de deux jeux de paramètres d'interaction différents sont présentés. Le premier, nommé « Modèle 1 », reproduit les données de Kozak et al. [48] le plus fidèlement possible, c.-à-d. en considérant le joint binaire  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  et la décomposition péritectique du  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$ . Le second jeu de paramètres, nommé « Modèle 2 », représente les transitions de phases mesurées par DSC dans la présente recherche sur la section isoplèthe entre  $(\text{CuF}_2)_{0.936}(\text{CuO})_{0.064}$  et  $\text{NaF}$ . Le « Modèle 2 » considère la décomposition péritectoïde du  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$ . Dans le « Modèle 2 », des ajustements dans le système binaire  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  sont apportés afin de reproduire les transitions de phases mesurées par DSC pour les systèmes  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3\text{-(Cu, Pt)}$  dans la présente étude (Section 6.2.1). En effet, en ajustant la stabilité du composé intermédiaire  $\text{Na}_2\text{CuF}_4$  dans le joint binaire  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$ , on arrive à un meilleur accord entre les transitions de phases mesurées et calculées dans le système ternaire  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$ .

L'évaluation thermodynamique de ce dernier système est présentée à la Section 6.2.3. Il n'est pas possible de développer un modèle unique permettant un compromis acceptable entre les données d'ATD couvrant toute la gamme de composition obtenue par Kozak et al. et les données ponctuelles obtenues pour les systèmes binaires et ternaires du plan d'expérience de la présente recherche. Les résultats des mesures de DSC de ce travail ne permettent donc pas de valider les données de Kozak et al. puisqu'aux compositions évaluées, leurs résultats et ceux de ce travail divergent. Les deux modèles ont été optimisés en maintenant constants les paramètres du système ternaire Cu-O-F présentés au Chapitre 5. Finalement, le modèle obtenu à partir des résultats de ce travail est retenu (Modèle 2).

La Figure 6.5 montre qu'il est possible d'obtenir une représentation thermodynamique satisfaisante des mesures d'ATD de Kozak et al. [48], selon l'approche décrite pour le « Modèle 1 ». Les trois composés intermédiaires du système, soient  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  ( $x(\text{NaF}) = 0.25$ ),  $\text{NaCuF}_3$  ( $x(\text{NaF}) = 0.5$ ) et  $\text{Na}_2\text{CuF}_4$  ( $x(\text{NaF}) = 0.67$ ), sont des composés stoechiométriques. Les propriétés thermodynamiques de ces composés ne sont pas disponibles dans la littérature. Conséquemment, l'approche envisagée pour faire une évaluation thermodynamique de ces composés est la suivante : dans un premier temps, l'énergie de Gibbs des composés intermédiaires est estimée à partir de celles des composés purs qui les composent, c.-à-d. le NaF et le  $\text{CuF}_2$ , selon la règle de Kopp-Neumann ( $\Delta C_p = 0$ ). Par exemple, pour  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$ , l'équation suivante est respectée à toute température :



Ensuite, les paramètres thermodynamiques  $\Delta H_{298\text{K}}$  et  $S_{298\text{K}}$  sont ajustés par rapport à l'Équation 6-11 afin d'obtenir le domaine de stabilité souhaité pour chaque composé, c.-à-d. de reproduire les transitions rapportées par Kozak et al. [48] (point de fusion congruent ou décomposition péritectique) tout en maintenant ces composés stables à basse température.

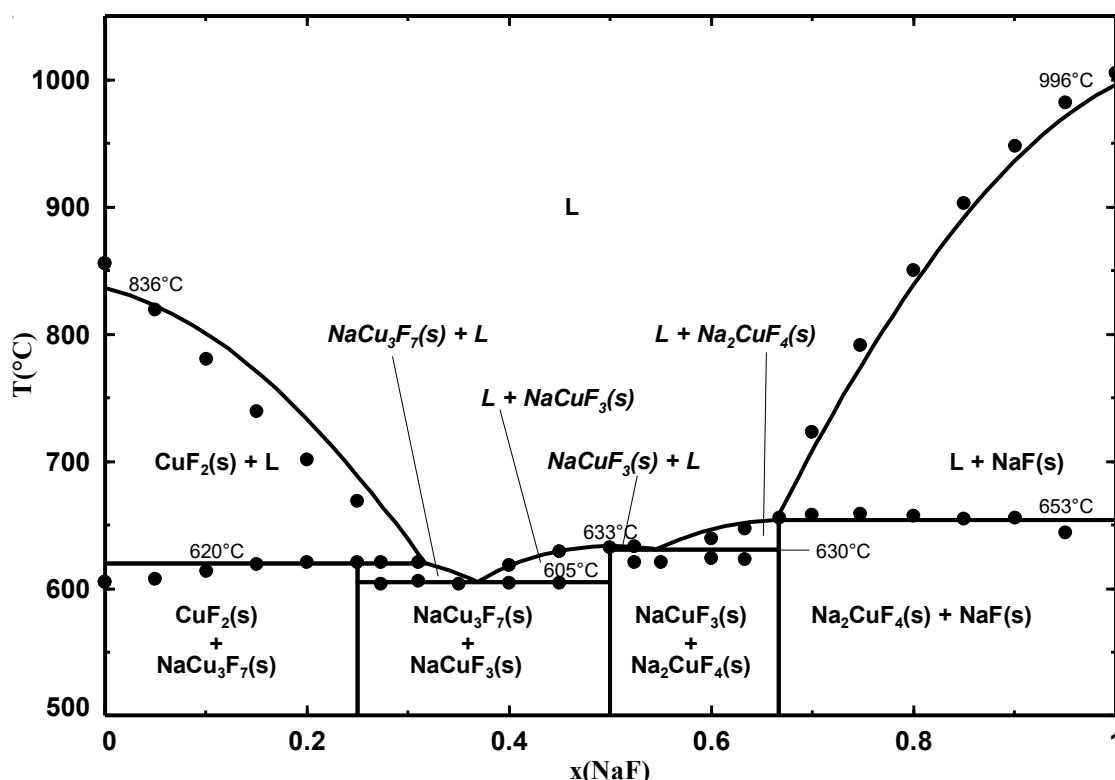


Figure 6.5 : Diagramme de phases du système  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  calculé à partir du « Modèle 1 », température en fonction de la fraction molaire de NaF. • Kozak et al. [48].

Il est difficile d'obtenir une représentation fidèle du *liquidus* du  $\text{CuF}_2$  en conservant les propriétés de fusion du  $\text{CuF}_2$  privilégiées dans l'optimisation du système Cu-O-F, c.-à-d. une  $T_{\text{fusion}}$  de 836°C et un  $\Delta h^\circ_{\text{fusion}}$  de 55 kJ/mol [33, 34]. En effet, en appliquant la loi des pentes limites pour les solutions diluées, on constate que les propriétés de fusion mesurées par Kozak et al. [48], avec  $T_{\text{fusion}} = 850^\circ\text{C}$  et  $\Delta h^\circ_{\text{fusion}} = 14$  kJ/mol (l'enthalpie de fusion est estimée à partir de l'Équation 6-12), sont divergentes de celles favorisées dans le présent travail. L'enthalpie de fusion estimée à partir des mesures de Kozak et al. étant significativement inférieure à celle favorisée pour l'optimisation du système, il n'est pas possible d'obtenir une meilleure représentation du *liquidus* du  $\text{CuF}_2$  tout en représentant le reste du système de manière satisfaisante. Le calcul du diagramme de phases avec le « Modèle 1 » de la Figure 6.5 permet de bien modéliser les décompositions péritectiques du  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  et du  $\text{Na}_2\text{CuF}_4$ , la fusion congruente du  $\text{NaCuF}_3$  et la température eutectique entre le  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  et le  $\text{NaCuF}_3$ .

$$\lim_{x(\text{NaF}) \rightarrow 0} \left( \frac{dx(\text{NaF})}{dT} \right) = - \frac{\Delta h^\circ_{\text{fusion}}(\text{CuF}_2)}{R \left( T_{\text{fusion}}(\text{CuF}_2) \right)^2 (\sum \nu)} \quad (6-12)$$

Dans l'équation ci-dessus, le terme de gauche représente la pente du *liquidus* du  $\text{CuF}_2$  lorsque la solution est infiniment diluée en NaF.  $\sum \nu = 1$  représente le nombre de moles de nouvelles « particules » introduites au système de  $\text{CuF}_2$  dilué lorsqu'une mole de NaF est ajoutée. Comme le fluor fait déjà partie du système, l'ajout d'une mole de NaF introduit une mole de nouvelles « particules », soit une mole de Na.

Le « Modèle 1 » ne permet pas de représenter les valeurs obtenues expérimentalement pour les systèmes  $\text{CuF}_2\text{-NaF-(Cu, Pt)}$ . Cette conclusion est tirée d'après le diagramme de phases calculé entre le composé hypothétique  $(\text{CuF}_2)_{0.936}(\text{CuO})_{0.064}$ , correspondant à la composition du réactif  $\text{CuF}_2$  traité thermiquement, et le NaF avec les paramètres optimisés du « Modèle 1 ». Pour reproduire les conditions expérimentales du test effectué dans un creuset interne de Cu, le diagramme de phases de la Figure 6.6 est calculé en considérant une activité unitaire pour le  $\text{Cu(s)}$  de structure cubique-face-centrée et il est représenté par le trait rouge. On remarque alors que le système est en équilibre avec le  $\text{Cu}_2\text{O(s)}$  et le  $\text{Cu(s)}$ . Les conditions obtenues expérimentalement dans le creuset interne de Pt sont supposées inertes, étant donné que le  $\text{Cu}_2\text{O}$  n'est pas détecté sur le diffractogramme du système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-Pt}$ . Ce faisant, le diagramme  $(\text{CuF}_2)_{0.936}(\text{CuO})_{0.064}\text{-NaF}$  est directement calculé pour obtenir le diagramme de phases en trait bleu de la Figure 6.7. Également, les points de Kozak et al. [48] sont transposés sur ces deux figures en corrigeant la composition des données pour tenir compte de la présence de CuO dans le réactif de  $\text{CuF}_2$ , c.-à-d. à un ratio  $\text{CuF}_2/\text{NaF}$  constant. En conditions réductrices comme en conditions neutres, le jeu de paramètres du « Modèle 1 » ne permet pas de représenter les transitions de phases observées par DSC, identifiées par les symboles en losanges pleins.

Afin d'obtenir le modèle thermodynamique de la présente recherche et de représenter les transitions de phases identifiées sur les thermogrammes des Figures 6.2 et 6.19, le jeu de paramètres du « Modèle 1 » a été réajusté afin d'obtenir le modèle thermodynamique final (« Modèle 2 »), dont les paramètres sont présentés dans le Tableau 6.10. Les diagrammes de phases du système  $(\text{CuF}_2)_{0.936}(\text{CuO})_{0.064}\text{-NaF}$  calculés à partir de ce jeu de paramètres sont présentés sur les Figures 6.6 et 6.7 par des traits noirs. Ce modèle est raisonnable autant pour les résultats expérimentaux obtenus en creusets internes de Cu que de Pt. La température de décomposition péritectoïde est parfaitement représentée dans les deux cas par le modèle thermodynamique, tandis qu'un compromis dans le choix des paramètres d'interaction permet d'approcher de près les températures de transition eutectiques et les *liquidus* des deux systèmes.

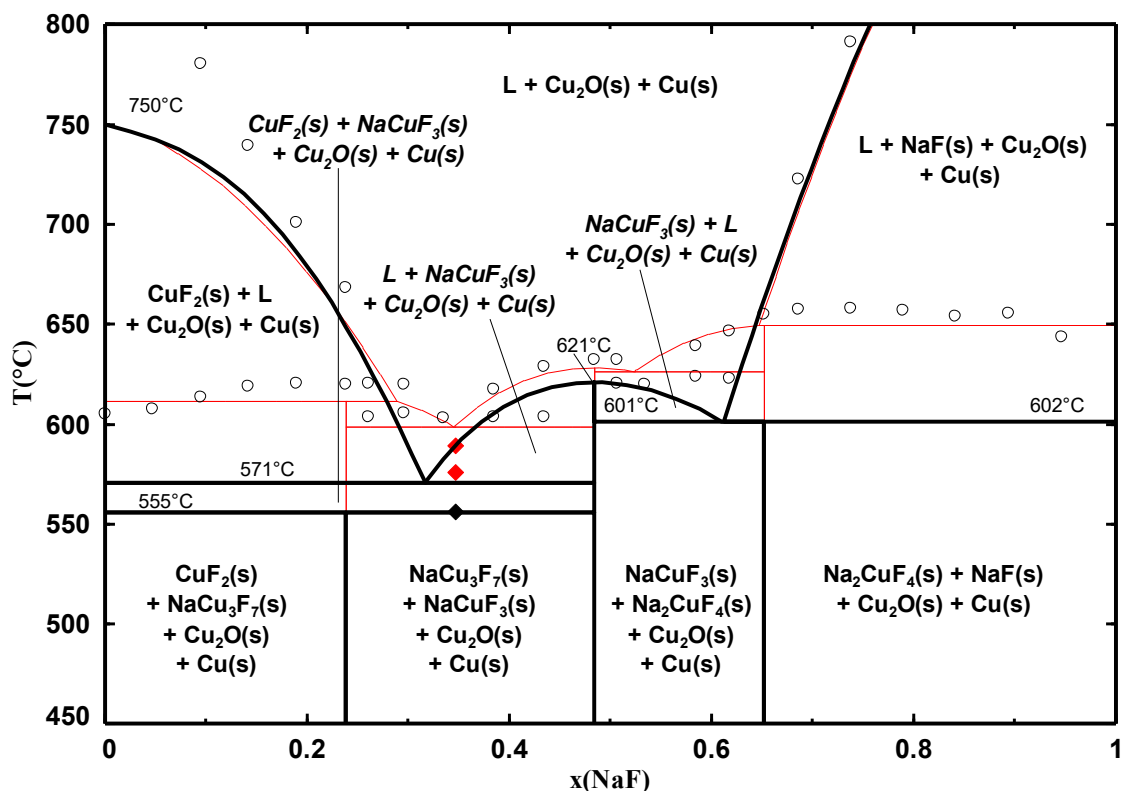


Figure 6.6 : Diagramme de phases du système  $(\text{CuF}_2)_{0.936}(\text{CuO})_{0.064}\text{-NaF}$  en équilibre avec le  $\text{Cu(s)}$  calculé à partir du « Modèle 2 » (trait noir), température en fonction de la fraction molaire de NaF. Le trait rouge correspond au diagramme de phases calculé à partir du « Modèle 1 ». ♦ Décomposition péritectoïde du  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  (ce travail). ♦ *Solidus* et *liquidus* mesurés par DSC pour le système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-Cu}$  (ce travail). ○ Calculé à partir des données de Kozak et al. [48].

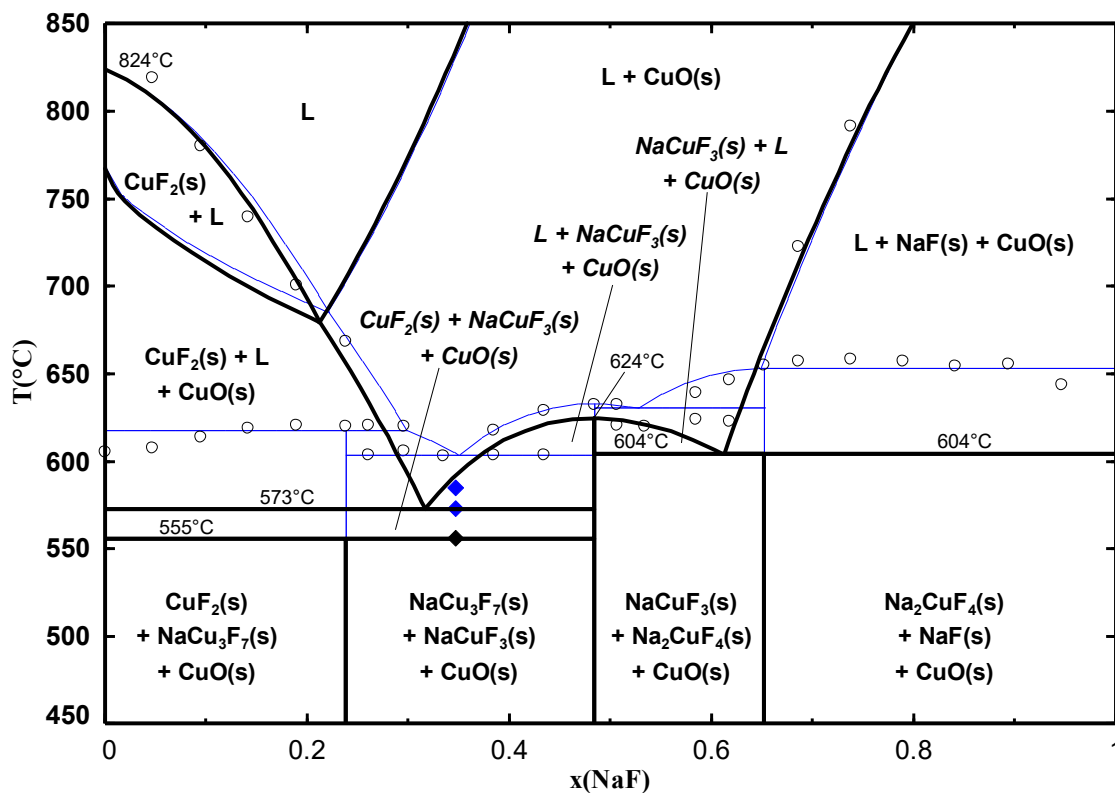


Figure 6.7 : Diagramme de phases du système  $(\text{CuF}_2)_{0.936}(\text{CuO})_{0.064}\text{-NaF}$  calculé à partir du « Modèle 2 » (trait noir), température en fonction de la fraction molaire de NaF. Le trait bleu correspond au diagramme de phases calculé à partir du « Modèle 1 ». ♦ Décomposition péritectoïde du  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  (ce travail). ◆ *Solidus* et *liquidus* mesurés par DSC pour le système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-Pt}$  (ce travail). ○ Calculé à partir des données de Kozak et al. [48].

Pour la composition étudiée expérimentalement du système  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$ , le tableau ci-dessous démontre que le modèle thermodynamique reproduit les transitions de phases mesurées en DSC avec un écart d'au maximum  $6^\circ\text{C}$ , soit une différence inférieure à l'incertitude de  $\pm 10^\circ\text{C}$  évaluée sur les mesures de DSC. Le modèle thermodynamique obtenu est donc satisfaisant. Le diagramme de phases du système binaire  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  calculé à partir de celui-ci est présenté à la Figure 6.8. Les enthalpies de mélange des systèmes semblables  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  et  $\text{MgF}_2\text{-NaF}$  sont comparés dans la Figure 6.9 et permet de valider que l'évaluation de la solution liquide du système est raisonnable et satisfaisante.

Tableau 6.4 : Transitions de phases mesurées par DSC et calculées à partir du modèle thermodynamique optimisé pour les systèmes  $\text{CuF}_2\text{-NaF-(Cu, Pt)}$  à 35% molaire NaF

| Creuset interne | Mesuré DSC (°C) | Calculé (°C) | Transition de phases                                     |
|-----------------|-----------------|--------------|--|
| Cu              | 556-557         | 555          | Décomposition périclectoïde du $\text{NaCu}_3\text{F}_7$ |
|                 | 576             | 571          | Eutectique entre $\text{CuF}_2$ et $\text{NaCuF}_3$      |
|                 | 589             | 589          | <i>Liquidus</i>  |
| Pt              | 554             | 555          | Décomposition périclectoïde du $\text{NaCu}_3\text{F}_7$ |
|                 | 573             | 574          | Eutectique entre $\text{CuF}_2$ et $\text{NaCuF}_3$      |
|                 | 585             | 591          | <i>Liquidus</i>  |

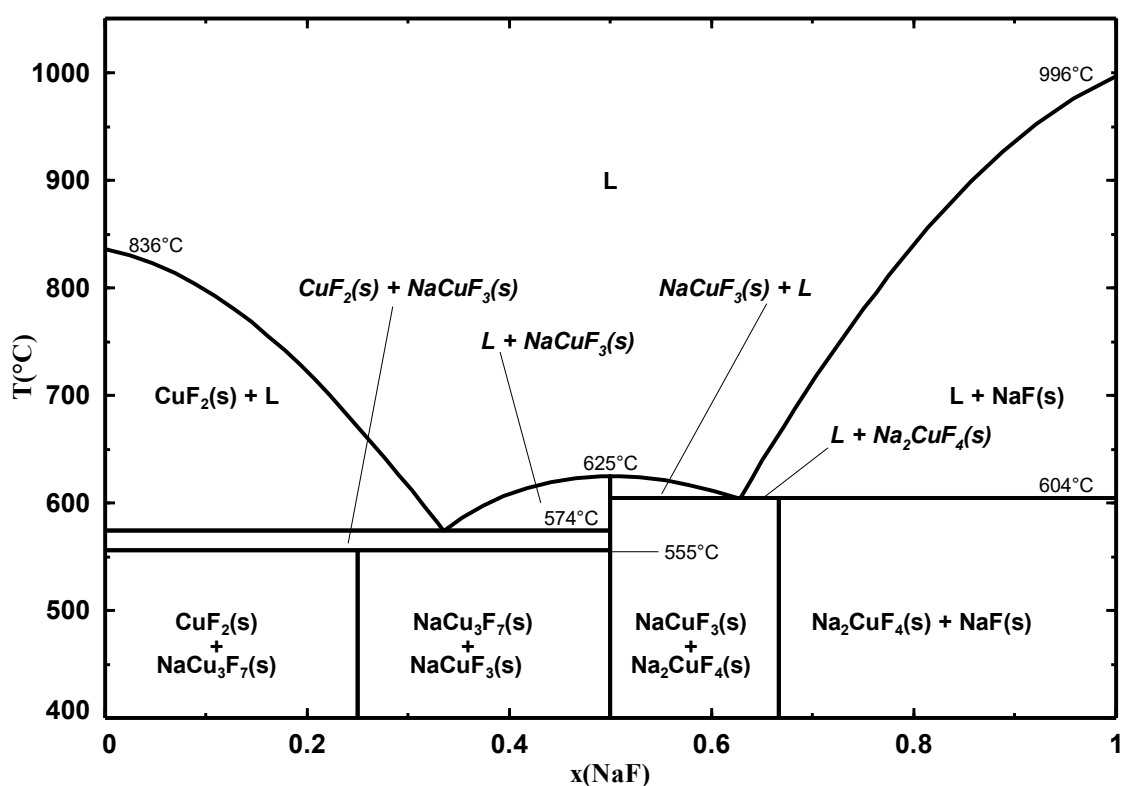


Figure 6.8 : Diagramme de phases du système  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  calculé à partir du « Modèle 2 », température en fonction de la fraction molaire de NaF (Notez l'absence de  $\text{Cu}_x\text{O}$ ). La décomposition périclectique  $\text{L} + \text{NaF(s)} \rightarrow \text{Na}_2\text{CuF}_4\text{(s)}$  a lieu lors d'un refroidissement, mais n'est pas visible sur le diagramme de phase, car la région d'équilibre  $\text{L} + \text{Na}_2\text{CuF}_4\text{(s)}$  est très étroite.

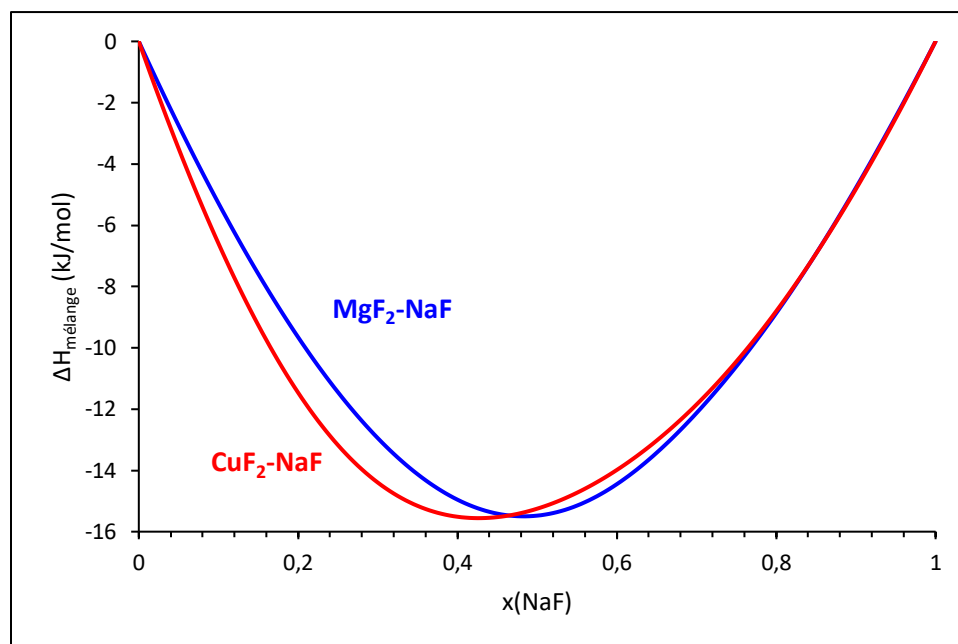


Figure 6.9 : Enthalpie de mélange pour les liquides  $\text{MgF}_2\text{-NaF}$  (en bleu) et  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  (en rouge), enthalpie de mélange en fonction de la fraction molaire de NaF.

À partir du modèle thermodynamique final (« Modèle 2 »), les projections du *liquidus* sont calculées pour les régions pauvres en CuF ou en  $\text{Cu}_2\text{O}$  des systèmes ternaires  $\text{CuF}_2\text{-NaF-CuF}$  et  $\text{CuF}_2\text{-NaF-Cu}_2\text{O}$  (Figures 6.10 et 6.11). Les diagrammes de phases sont présentés dans un graphique de type X-Y plutôt que dans un triangle de Gibbs, à tous ratios NaF/ $\text{CuF}_2$ , avec une teneur molaire en CuF ou en  $\text{Cu}_2\text{O}$  comprise entre 0 et 9%.



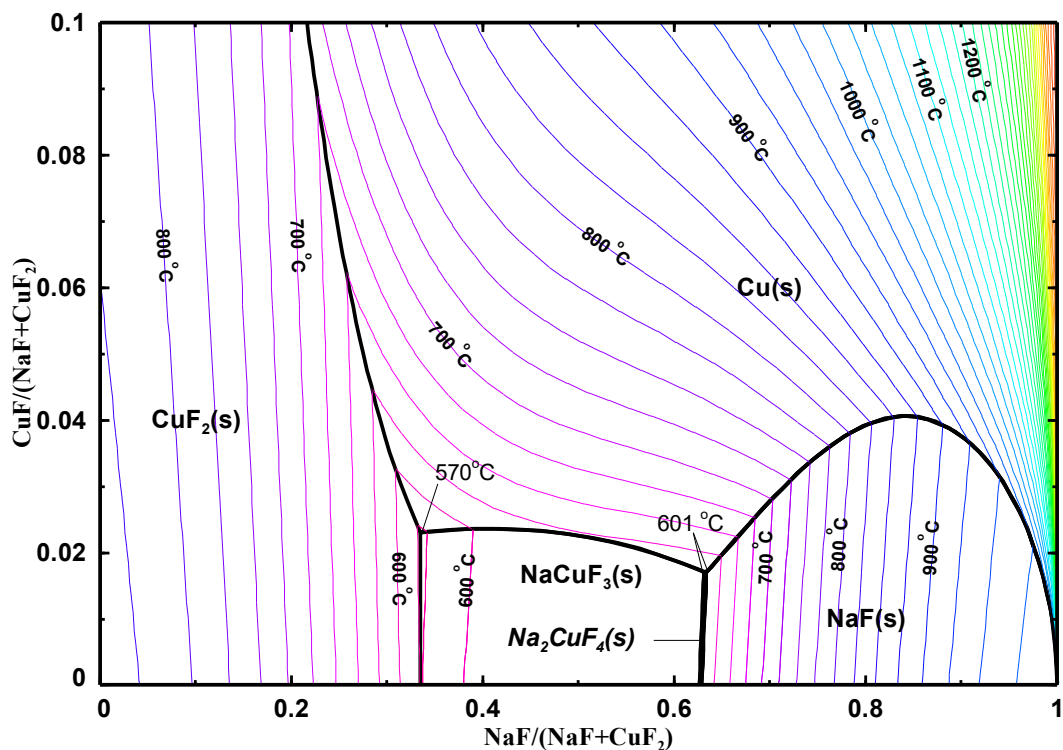


Figure 6.10 : Projection du *liquidus* du système CuF<sub>2</sub>-NaF-CuF.

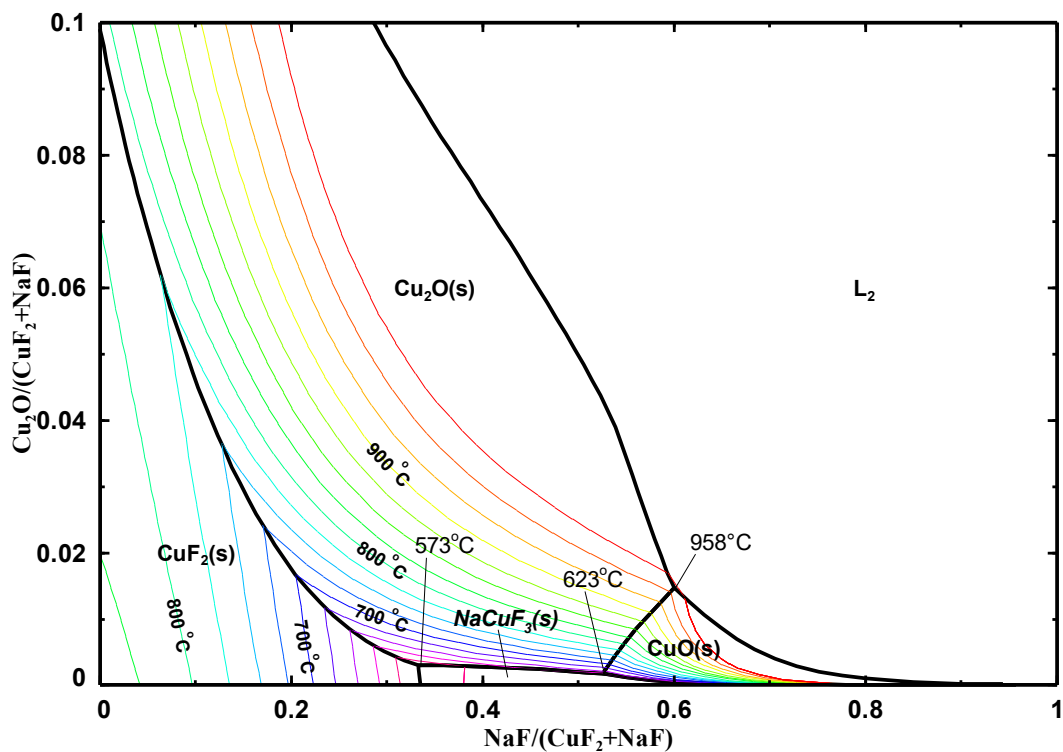


Figure 6.11 : Projection du *liquidus* du système CuF<sub>2</sub>-NaF-Cu<sub>2</sub>O.

Tableau 6.5 : Réactions univariantes calculées pour les systèmes CuF<sub>2</sub>-NaF-(CuF, Cu<sub>2</sub>O)

| Réaction univariante  | T (°C) | x(NaF) | x(CuF <sub>2</sub> ) | x(CuF) | x(Cu <sub>2</sub> O) |
|---|--------|--------|----------------------|--------|----------------------|
| $L \leftrightarrow \text{NaF(s)} + \text{Cu(s)} + \text{Na}_2\text{CuF}_4\text{(s)}^*$            | 601    | 0.6229 | 0.3604               | 0.0167 | 0                    |
| $L \leftrightarrow \text{Cu(s)} + \text{Na}_2\text{CuF}_4\text{(s)} + \text{NaCuF}_3\text{(s)}^*$ | 601    | 0.6205 | 0.3627               | 0.0164 | 0                    |
| $L \leftrightarrow \text{CuF}_2\text{(s)} + \text{NaCuF}_3\text{(s)} + \text{Cu(s)}^*$            | 570    | 0.3274 | 0.6501               | 0.0224 | 0                    |
| $L + L_2 \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{O(s)} + \text{CuO(s)}^*$                                | 958    | 0.5914 | 0.3942               | 0      | 0.0144               |
| $L + \text{CuO(s)} + \text{Cu}_2\text{O(s)} \leftrightarrow \text{NaCuF}_3\text{(s)}^*$           | 623    | 0.5250 | 0.4733               | 0      | 0.0017               |
| $L + \text{NaF(s)} + \text{CuO(s)} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{CuF}_4\text{(s)}$             | 612    | 0.6281 | 0.3717               | 0      | 0.0002               |
| $L \leftrightarrow \text{CuO(s)} + \text{Na}_2\text{CuF}_4\text{(s)} + \text{NaCuF}_3\text{(s)}$  | 604    | 0.6259 | 0.3739               | 0      | 0.0002               |
| $L \leftrightarrow \text{CuF}_2\text{(s)} + \text{Cu}_2\text{O(s)} + \text{NaCuF}_3\text{(s)}^*$  | 573    | 0.3318 | 0.6653               | 0      | 0.0029               |

\* Réaction univariante indiquée sur les Figures 6.4 et 6.5

## 6.2 Système $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$

Une revue de la littérature pour le système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$  est présentée dans la Sous-section 2.2.3.

Ce système a été étudié expérimentalement à un ratio cryolithique molaire ( $\text{NaF/AlF}_3$ ) constant de 6.6. En plus des deux compositions prévues au plan d'expérience (Tableau 4.1), le système  $\text{NaF/AlF}_3$  (sans  $\text{CuF}_2$ ) a été étudié par DSC dans un creuset fermé de nitrure de bore (BN), afin de mieux circonscrire l'effet du  $\text{CuF}_2$  sur les équilibres de phases dans le système ternaire  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$ .

### 6.2.1 Résultats des mesures de DSC

La Figure 6.12 présente les thermogrammes obtenus par DSC pour les systèmes  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3\text{-(Cu,Pt)}$  et le système  $\text{NaF-AlF}_3\text{-BN}$ . Afin d'éviter d'alourdir l'interprétation des résultats, cette figure présente les deuxièmes cycles de chaque système uniquement. L'ensemble des cycles effectués sur ces échantillons est présenté à l'Annexe C. En ce qui a trait au système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$ , deux teneurs en  $\text{CuF}_2$  ont été étudiées à un ratio  $\text{NaF/AlF}_3$  constant de 6.6, soient 10 et 25% molaire. Le premier échantillon a été testé à la fois dans les creusets internes de Cu et de Pt, tandis que le second a été testé dans le creuset interne de Pt uniquement. Enfin, tel qu'expliqué à la Section 4.4, l'échantillon contenant 10% molaire de  $\text{CuF}_2$  étudié dans un creuset interne de Pt a été chauffé une première fois en four tubulaire avant d'effectuer les mesures de DSC. Ainsi, le 2<sup>e</sup> cycle de DSC pour ce système (le 2<sup>e</sup> thermogramme sur la Figure 6.12 à partir du haut) correspond à son 3<sup>e</sup> cycle de chauffage/refroidissement. Comme les cycles sont sensiblement reproductibles entre eux pour les systèmes  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3\text{-(Cu, Pt)}$ , on pose l'hypothèse que ce chauffage supplémentaire n'a pas un impact significatif sur les résultats.

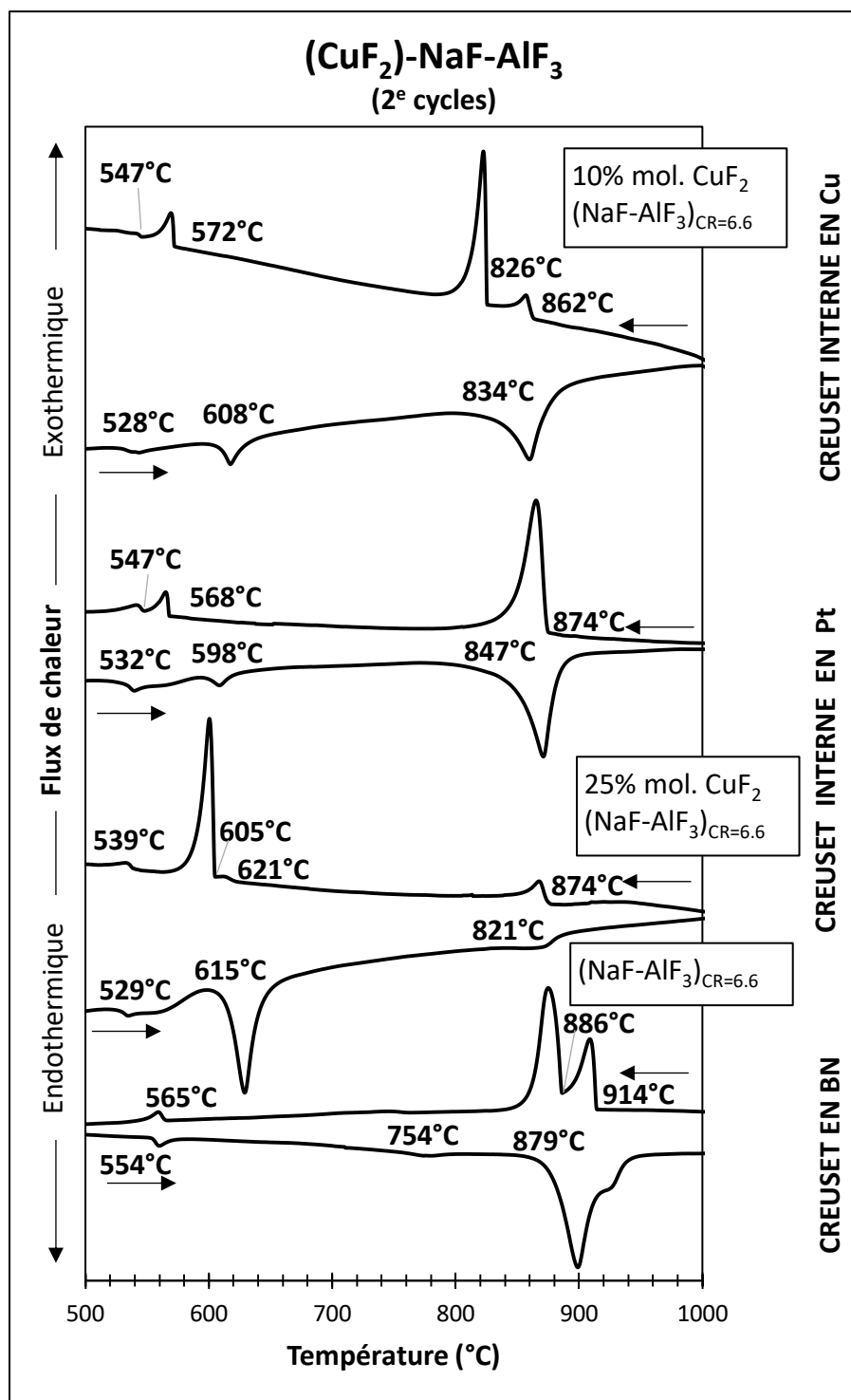


Figure 6.12 : Thermogrammes des 2<sup>e</sup> cycles obtenus pour le système CuF<sub>2</sub>-NaF-AlF<sub>3</sub> (les trois thermogrammes du haut) et pour le système NaF-AlF<sub>3</sub> (le thermogramme du bas).

Le premier pic à apparaître au chauffage pour tous les systèmes étudiés correspond à la transition en phase solide de la cryolithe ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ). Cette dernière passe d'une structure monoclinique de basse température, dite cryolithe  $\alpha$ , à une structure cubique de haute température, dite cryolithe  $\beta$  autour de  $550^\circ\text{C}$  [111]. Pour le système  $\text{NaF-AlF}_3\text{-BN}$ , cette transition est détectée à  $554^\circ\text{C}$  au chauffage, ce qui correspond à la gamme de températures attendue. Pour les systèmes contenant du  $\text{CuF}_2$ , la température de cette transition au chauffage est légèrement inférieure à celle attendue, soit entre  $528$  et  $532^\circ\text{C}$ , autant en creuset interne de  $\text{Cu}$  que de  $\text{Pt}$ . Notons que la température de cette transition prise sur la courbe de refroidissement est toujours légèrement plus élevée que celle prise au chauffage. Les pics favorisés pour l'identification de la température de cette transition solide-solide sont ceux du chauffage, en accord avec la méthodologie de certains auteurs l'ayant étudiée [112].

En présence de  $\text{CuF}_2$ , on obtient une température de transition  $\alpha \rightarrow \beta$  de la cryolithe inférieure d'en moyenne  $25^\circ\text{C}$  à celle attendue. Cette observation pourrait indiquer une solubilisation partielle du  $\text{Cu}$  dans l'une ou l'autre des structures de la cryolithe, ce qui aurait un impact sur la température de transition de la cryolithe. Le  $\text{Cu}$  pourrait ainsi se solubiliser dans la structure cristalline du  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  sous l'un ou l'autre des états d'oxydation  $+1$  ou  $+3$ , respectivement sur les sous-réseaux monovalent ou trivalent.

Par analogie avec la solution solide de cryolithe observée entre  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  et  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  [113], le  $\text{Cu}^+$  pourrait se solubiliser sur le site monovalent du  $\text{Na}^+$ , malgré la forte différence de rayons ioniques entre le  $\text{Cu}^+$  et le  $\text{Na}^+$ , respectivement de  $0.77$  et  $1.02\text{\AA}$  en configuration octaédrique. En effet, le  $\text{Cu}^+$  et le  $\text{Li}^+$  ont des rayons ioniques semblables, soient  $0.77$  et  $0.76\text{\AA}$ , respectivement. L'existence d'une solution solide de cryolithe contenant du cuivre dissous sur le sous-réseau monovalent du sodium est cependant peu probable, étant donnée la faible stabilité du  $\text{Cu}^+$  dans les solides fluorés (le  $\text{CuF}$  par exemple). De plus, les composés  $\text{Cu}_3\text{AlF}_6$  et  $\text{Na}_3\text{Cu}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$  ne sont pas rapportés dans la littérature, contrairement au  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  et au  $\text{Na}_3\text{Li}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$  qui sont observés.

Concernant le  $\text{Cu}^{3+}$ , son rayon ionique est presque identique à celui de l' $\text{Al}^{3+}$ , soient  $0.54$  et  $0.535\text{\AA}$  respectivement [90]. Il est également possible d'obtenir une cryolithe de  $\text{Cu}$  ( $\text{Na}_3\text{CuF}_6$ ) sous les conditions spécifiques décrites à la Sous-section 2.2.3. La formation d'une cryolithe de  $\text{Cu}$  pure au cours des cycles de DSC effectués sur le système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$  est improbable, étant donné que les pressions partielles de  $\text{F}_2$  dans les systèmes étudiés sont largement en deçà des  $10$  à  $30$  bars

évoqués pour stabiliser le  $\text{Cu}^{3+}$  dans la structure de la cryolithe de Cu (Sous-section 2.2.3). Néanmoins, une faible solubilité du  $\text{Cu}^{3+}$  sur les sites normalement occupés par le  $\text{Al}^{3+}$  serait envisageable. Cette hypothèse reste à être validée, car les tests effectués jusqu'à présent sont insuffisants pour tirer une conclusion. De plus, le mécanisme par lequel une partie du Cu disponible dans le système pourrait s'oxyder à l'état +3 est difficile à expliquer, en particulier dans le cas de la mesure de DSC effectuée dans un creuset interne de Cu. Ce test, effectué dans un milieu réducteur, devrait défavoriser l'oxydation du  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Cu}^{3+}$ .

Le deuxième pic à apparaître au chauffage est endothermique et est situé entre 598°C et 615°C pour les systèmes étudiés contenant du  $\text{CuF}_2$ . Ce pic varie en intensité en fonction de la teneur en  $\text{CuF}_2$  du système et il n'apparaît pas dans le système NaF- $\text{AlF}_3$ -BN. Cela semble indiquer que cette transition correspond à un eutectique ternaire. Cette transition est profonde, soit une différence de 273°C par rapport à la température de l'eutectique binaire entre le NaF et le  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  de 888°C [112]. Ainsi, les mesures de DSC effectuées sur ce système ont permis de mettre en évidence que le  $\text{CuF}_2$  stabilise fortement la solution liquide pour de hauts ratios cryolithiques et pour des systèmes dont la teneur en oxygène est très faible. Cette interaction se traduit par un intervalle d'équilibre entre la solution liquide et des phases solides couvrant une large gamme de températures dans la région de composition testée.

Finalement, on constate que la présence de  $\text{CuF}_2$  dans le système ternaire  $\text{CuF}_2$ -NaF- $\text{AlF}_3$  a pour effet d'abaisser le *liquidus* par rapport au système binaire NaF- $\text{AlF}_3$  (CR=6.6, en creuset de BN). Pour ce dernier système, la présence d'un épaulement dans le pic de fusion au chauffage et de deux pics distincts au refroidissement indique que le mélange NaF- $\text{AlF}_3$  n'est pas à la composition de l'eutectique tel qu'escompté. Il est important de mentionner que la préparation du mélange pour ce système de référence s'est faite de manière complètement indépendante de celle des deux autres compositions testées dans le système ternaire, en raison de l'utilisation de creusets différents. Ce faisant, il n'est pas possible d'affirmer que la même dérive de composition ait eu lieu lors de la préparation des échantillons contenant 10 et 25 %mol de  $\text{CuF}_2$ , bien que cette possibilité ne soit pas exclue. Cette légère dérive n'a pas d'impact sur la présente analyse. En bref, le *liquidus* du système NaF- $\text{AlF}_3$  (CR=6.6) est mesuré à 914°C en considérant le début de la transition du premier pic obtenu au refroidissement par la méthode des tangentes, soit une température supérieure à celle de 888°C attendue. Si la composition de l'échantillon avait correspondu à celle de l'eutectique

binaire, le *liquidus* du système aurait probablement été mesuré à cette température, en considérant une incertitude sur la mesure d'environ 10°C.

En considérant la valeur de 888°C comme celle de la température de *liquidus* du système binaire NaF-AlF<sub>3</sub>, un abaissement du *liquidus* causé par l'ajout de CuF<sub>2</sub> au système est mesuré. En effet, la température du *liquidus* du système CuF<sub>2</sub>-NaF-AlF<sub>3</sub>-Cu avec 10 % molaire de CuF<sub>2</sub> est déterminée à 862°C en analysant le premier pic exothermique au refroidissement avec la méthode des tangentes. Pour ce système, on observe deux pics bien distincts au refroidissement, dont le plus énergétique est situé à 826°C. Ces deux pics distincts ont été observés au refroidissement pour le premier cycle effectué sur le système CuF<sub>2</sub>-NaF-AlF<sub>3</sub>-Cu, à des températures de 871°C (petit pic) et 854°C (grand pic). Pour le système CuF<sub>2</sub>-NaF-AlF<sub>3</sub>-Pt, la température du *liquidus* est de 874°C, autant avec 10 ou 25% molaire de CuF<sub>2</sub>, et une seule transition est détectée près de ce pic marquant le début de la solidification du système. Il s'agit d'un abaissement d'au moins 14°C de la température de *liquidus* par rapport au système sans CuF<sub>2</sub>. Ces résultats de DSC semblent donc indiquer que la nature du creuset interne a un impact sur les équilibres du système ternaire CuF<sub>2</sub>-NaF-AlF<sub>3</sub>, similairement aux systèmes CuF<sub>2</sub>-(Cu, Pt) présentés à la Section 5.4.

## 6.2.2 Résultats des analyses DRX

Les diffractogrammes sont présentés à la Figure 6.13. On remarque l'absence de pics de diffraction associés à des phases oxydées pour les trois échantillons analysés. Cela est dû à la proportion des contaminants qui est inférieure à la limite de détection de l'appareil (environ 2% massique).

Le NaF réagit avec l'AlF<sub>3</sub> et le CuF<sub>2</sub> disponible pour former le Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (cryolithe) et le Na<sub>2</sub>CuF<sub>4</sub>, respectivement. Ces deux phases sont clairement identifiées sur les trois diffractogrammes de la Figure 6.13. Dans le cas des échantillons comprenant 10% molaire de CuF<sub>2</sub>, le NaF est en excès et les pics caractéristiques de cette phase sont identifiés sur les diffractogrammes correspondants. À l'opposé, le ratio CuF<sub>2</sub>/NaF est inférieur à celui du Na<sub>2</sub>CuF<sub>4</sub> dans l'échantillon comprenant 25% molaire de CuF<sub>2</sub>, étudié dans un creuset interne de Pt uniquement. Dans ce cas, une tierce phase devrait être identifiée sur le diffractogramme du résidu, en plus du Na<sub>2</sub>CuF<sub>4</sub> et de la cryolithe. Cette dernière pourrait être le NaCuF<sub>3</sub>, identifié par Kozak et al. [48] et dans la présente étude expérimentale, le NaCuAlF<sub>6</sub>, rapporté par Mitra [67], ou le Na<sub>2</sub>CuAlF<sub>7</sub> de structure weberite. Ce dernier composé n'est pas explicitement mentionné dans la littérature, mais il pourrait néanmoins être stable dans le système ternaire à l'étude et avoir une structure cristalline analogue aux

composés de structure weberite suivants répertoriés par Yakubovich et al. [60] :  $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{NiAlF}_7$  et  $\text{Na}_2\text{FeAlF}_7$  (Sous-section 2.2.3). La modélisation de la solution solide weberite est discuté dans l'Annexe D. Cependant, les seules phases identifiées sur ce dernier diffractogramme sont le  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (cryolithe) et le  $\text{Na}_2\text{CuF}_4$ .

L'hypothèse d'une substitution partielle du  $\text{Cu}^{3+}$  sur le site de l' $\text{Al}^{3+}$  de la cryolithe ne peut être confirmée par l'analyse de DRX des résidus à température ambiante, car un léger décalage sur l'axe  $2\theta$  des pics associés au  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  pur devrait alors être observé. Cela n'est pas le cas sur les trois diffractogrammes de la Figure 6.13. Toutefois, la substitution du  $\text{Cu}^{3+}$  dans la cryolithe pourrait s'effectuer principalement à haute température dans la cryolithe  $\beta$ , auquel cas le fait de ne pas détecter de décalage du diffractogramme de la phase cryolithe  $\alpha$  lors de la DRX à basse température n'exclut pas la présence de Cu en solution dans le  $\beta\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ . Cette hypothèse, pouvant expliquer le décalage en température de la transformation allotropique  $\alpha \rightarrow \beta$  observé lors des mesures de DSC du système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$ , ne peut donc pas être exclue bien que les analyses de DRX effectuées à température ambiante sur les résidus ne permettent pas de la valider. Des recommandations pour poursuivre les recherches pour valider ou infirmer cette hypothèse sont fournies dans la section « Conclusion et recommandations ».

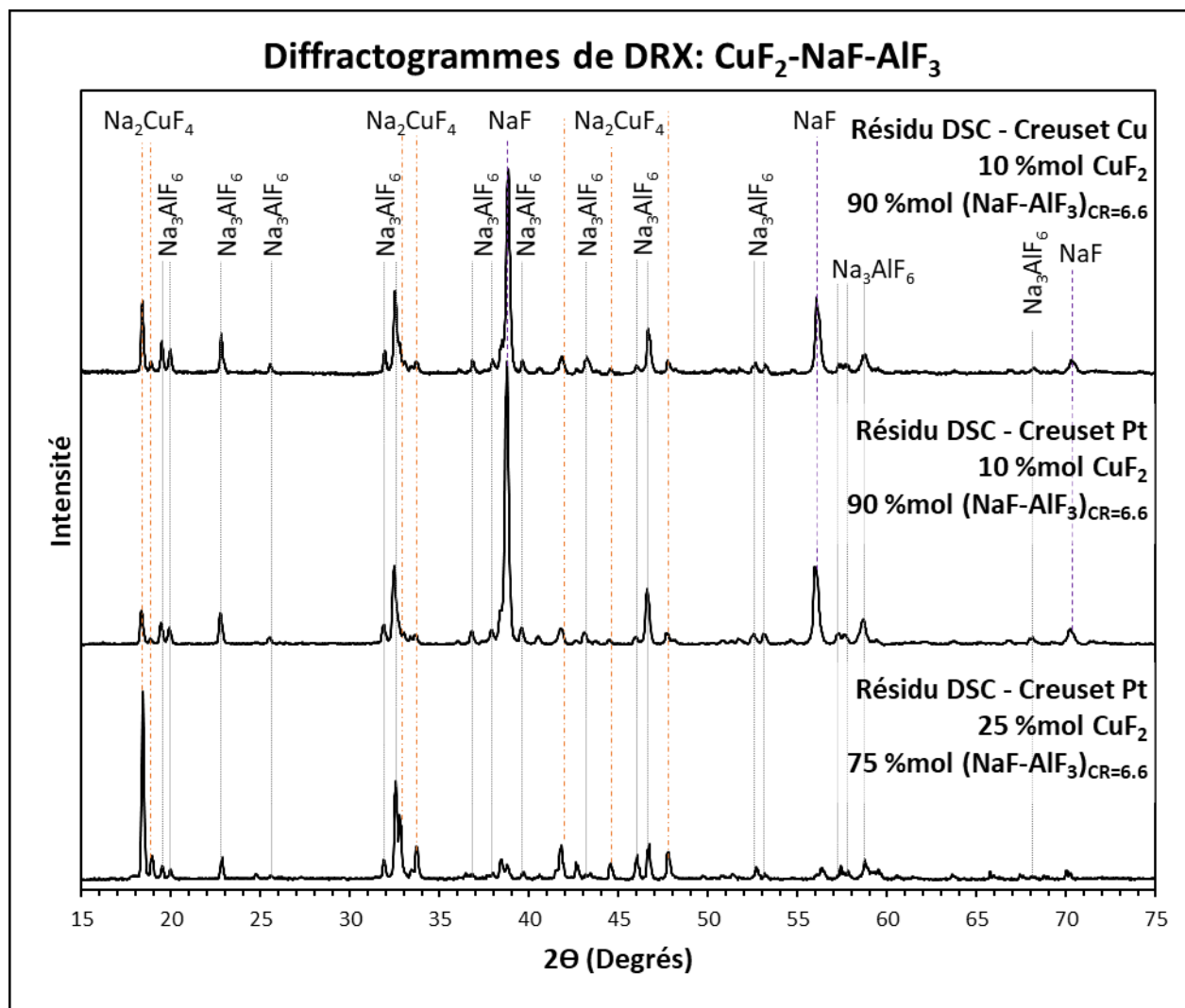


Figure 6.13 : Diffractogrammes obtenus par DRX pour le système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$  dans une cellule avec un creuset interne de Cu (en haut) ou de Pt (deux diffractogrammes du bas). La position en angle  $2\theta$  des pics pour chacune des phases cristallines détectées est indiquée par les lignes verticales.

### 6.2.3 Évaluation thermodynamique

Étant donné le nombre restreint de compositions testées expérimentalement pour l'évaluation du système ternaire  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$ , aucun paramètre ou composé ternaire n'a été ajouté ou ajusté afin de calculer le diagramme de phases ternaire. Un seul ajustement a été effectué dans le système binaire  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  sur la température de décomposition péritectique du composé intermédiaire



$\text{Na}_2\text{CuF}_4$ . Comme décrit dans la Section 6.1.3, l'ajustement du « Modèle 1 », optimisé à partir des données de Kozak et al. [48] sur le système binaire  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$ , pour obtenir le « Modèle 2 » a été effectué afin d'obtenir une représentation satisfaisante des transitions de phases mesurées par DSC dans la présente recherche, autant pour les systèmes  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  que  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$ . L'approche pour l'évaluation du système ternaire est la suivante :

- Estimation du joint binaire  $\text{CuF}_2\text{-AlF}_3$  par un système analogue;
- Choix d'une méthode géométrique d'interpolation ternaire;
- Calcul des transitions de phases pour les compositions évaluées expérimentalement;
- Comparaison des transitions calculées à celles mesurées par DSC;
- Calcul du diagramme de phases ternaire  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$ .

L'évaluation thermodynamique du joint binaire  $\text{CuF}_2\text{-AlF}_3$  est inspirée du système  $\text{FeF}_2\text{-AlF}_3$  optimisé par Renaud [19], basé sur les rayons ioniques semblables du  $\text{Cu}^{2+}$  et du  $\text{Fe}^{2+}$ , soient 0.73 et 0.78 Å, respectivement. Pour évaluer ce dernier système, Renaud s'est elle-même inspirée du système  $\text{MgF}_2\text{-AlF}_3$ , en raison des rayons ioniques semblables des cations  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  (0.78 et 0.72 Å, respectivement). Elle a par la suite réajusté les paramètres d'interactions du système  $\text{FeF}_2\text{-AlF}_3$  pour obtenir la meilleure représentation possible du joint  $\text{FeF}_2\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ . Comme le joint étudié dans la présente recherche et présenté à la Figure 6.1 est proche du joint  $\text{CuF}_2\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ , l'analogie avec le système  $\text{FeF}_2\text{-AlF}_3$  optimisé par Renaud semble être une bonne méthode d'estimation pour l'évaluation thermodynamique du système  $\text{CuF}_2\text{-AlF}_3$ , d'autant plus que les rayons ioniques des cations  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  sont semblables [90]. La méthode géométrique d'interpolation ternaire favorisée est celle proposée par défaut pour un système ternaire à anion commun dont les trois cations appartiennent à des groupes chimiques différents, soit la méthode de Kohler [114]. Cette méthode est en meilleur accord avec les données expérimentales de la présente étude que la méthode de Kohler-Toop, favorisée pour les systèmes  $\text{FeF}_2\text{-AlF}_3$  et  $\text{MgF}_2\text{-AlF}_3$ , avec le cation d'aluminium ( $\text{Al}^{3+}(\text{IV})$ ,  $\text{Al}^{3+}(\text{V})$  ou  $\text{Al}_2^{6+}$ ) comme composé asymétrique [19].

En résumé, l'optimisation thermodynamique du système ternaire  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$  est contrainte par le modèle thermodynamique du joint binaire  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  présenté à la Section 6.1.3. Les systèmes binaires  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  et  $\text{CuF}_2\text{-AlF}_3$  sont directement liés aux propriétés thermodynamiques du  $\text{CuF}_2$  pur, qui ont été définies pour reproduire les résultats des systèmes  $\text{CuF}_2\text{-(Cu, Pt)}$  présentés dans

l'article scientifique au Chapitre 5. Conséquemment, le dernier degré de liberté disponible pour ajuster le modèle thermodynamique dans le système ternaire  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$  est l'ajout de paramètres d'interaction ternaires. Toutefois, afin de mieux identifier les transitions de phases observées dans les thermogrammes de la Figure 6.12, un calcul approximatif des équilibres de phases est effectué aux compositions étudiées par DSC, sans ajouter de paramètres d'interaction ternaire au modèle thermodynamique ou de composés ternaires. Conséquemment, pour l'échantillon avec une teneur en  $\text{CuF}_2$  de 25% molaire étudié dans le creuset interne de Pt, le  $\text{NaCuF}_3$  est favorisé comme composé en équilibre avec le  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  et le  $\text{Na}_2\text{CuF}_4$  à des températures inférieures au *solidus*. Ce choix est fait bien que le  $\text{NaCuF}_3$  ne soit pas explicitement identifié sur le diffractogramme du résidu de cet échantillon (Section 6.2.2).

La Figure 6.14 présente une partie de la section isoplèthe entre les composés fictifs  $(\text{NaF})_{0.868}(\text{AlF}_3)_{0.132}$  et  $(\text{CuF}_2)_{0.936}(\text{CuO})_{0.064}$ , correspondant à un CR  $\text{NaF/AlF}_3$  de 6.6 et à la composition du réactif de  $\text{CuF}_2$  traité, respectivement. Le diagramme de phases est calculé en équilibre avec le  $\text{Cu(s)}$  afin de modéliser l'échantillon du système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3\text{-Cu}$  étudié. Quatre transitions de phases sont calculées à partir du modèle thermodynamique entre 400 et 1000°C pour l'échantillon du système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3\text{-Cu}$  étudié. On calcule une transition à 562°C, correspondant à la transformation allotropique de la cryolithe, et une autre à 599°C correspondant à la décomposition péritectique du  $\text{Na}_2\text{CuF}_4$  qui a été ajustée dans le système binaire  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  pour approcher la transition mesurée par DSC à 608°C. À plus haute température, le modèle thermodynamique prédit la fusion complète du NaF à 812°C et le « pseudo-*liquidus* » à 884°C. Cette dernière transition correspond à la fusion complète de la cryolithe de haute température ( $\beta\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ ). L'emploi du terme « pseudo-*liquidus* » fait référence au fait qu'à cette température, le système n'est pas complètement en phase liquide, puisqu'une faible masse de  $\text{Cu}_2\text{O(s)}$  demeure en équilibre avec le liquide jusqu'à plus haute température (calculée à 1181°C).

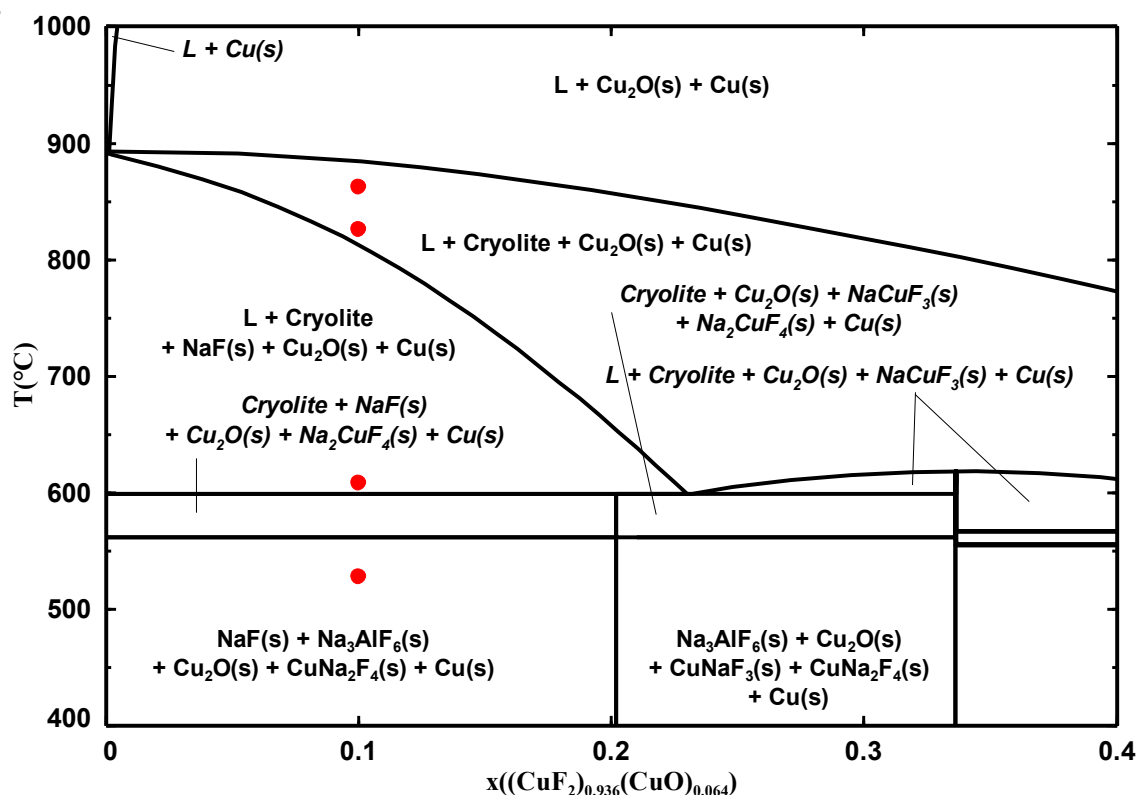


Figure 6.14 : Diagramme calculé de la section isoplèthe  $(\text{NaF})_{0.868}(\text{AlF}_3)_{0.132}-(\text{CuF}_2)_{0.936}(\text{CuO})_{0.064}$  en équilibre avec le  $\text{Cu(s)}$ , température en fonction de la fraction molaire de  $(\text{CuF}_2)_{0.936}(\text{CuO})_{0.064}$ .

● Mesures de DSC effectuées sur le système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3\text{-Cu}$  (ce travail).

La Figure 6.15 présente la même section isoplèthe que la Figure 6.14 dans des conditions neutres et elle représente les deux échantillons du système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3\text{-Pt}$  étudié. On y remarque qu'à 10% molaire de  $\text{CuF}_2$ , les thermogrammes obtenus dans des creusets internes de  $\text{Cu}$  et de  $\text{Pt}$  devraient être pratiquement identiques, à quelques degrés près. En effet, les transitions de phases calculées par le modèle thermodynamique sont les mêmes et les températures des pics sont semblables, autant en conditions réductrices que neutres (Tableau 6.6). Pour les deux compositions testées expérimentalement dans le système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3\text{-Pt}$ , quatre transitions (pics) auraient dû être observées, d'après le modèle calculé. Pour l'échantillon à 25% molaire de  $\text{CuF}_2$ , deux transitions sont à des températures similaires, 602 et 608°C, ce qui pourrait expliquer la présence de seulement trois pics. Par contre, pour l'échantillon à une composition de 10% molaire en  $\text{CuF}_2$ , le thermogramme obtenu pour un creuset interne de  $\text{Pt}$  aurait dû présenter quatre pics, de manière analogue à la courbe de refroidissement de ce même échantillon étudié dans un creuset interne de

Cu. Les transitions mesurées par DSC à 598 et 615°C, pour des teneurs molaires en  $\text{CuF}_2$  de 10% et 25% respectivement, sont approchées par le modèle thermodynamique par l'ajustement de la température de décomposition péritectique du  $\text{Na}_2\text{CuF}_4$  dans le système binaire  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$ .

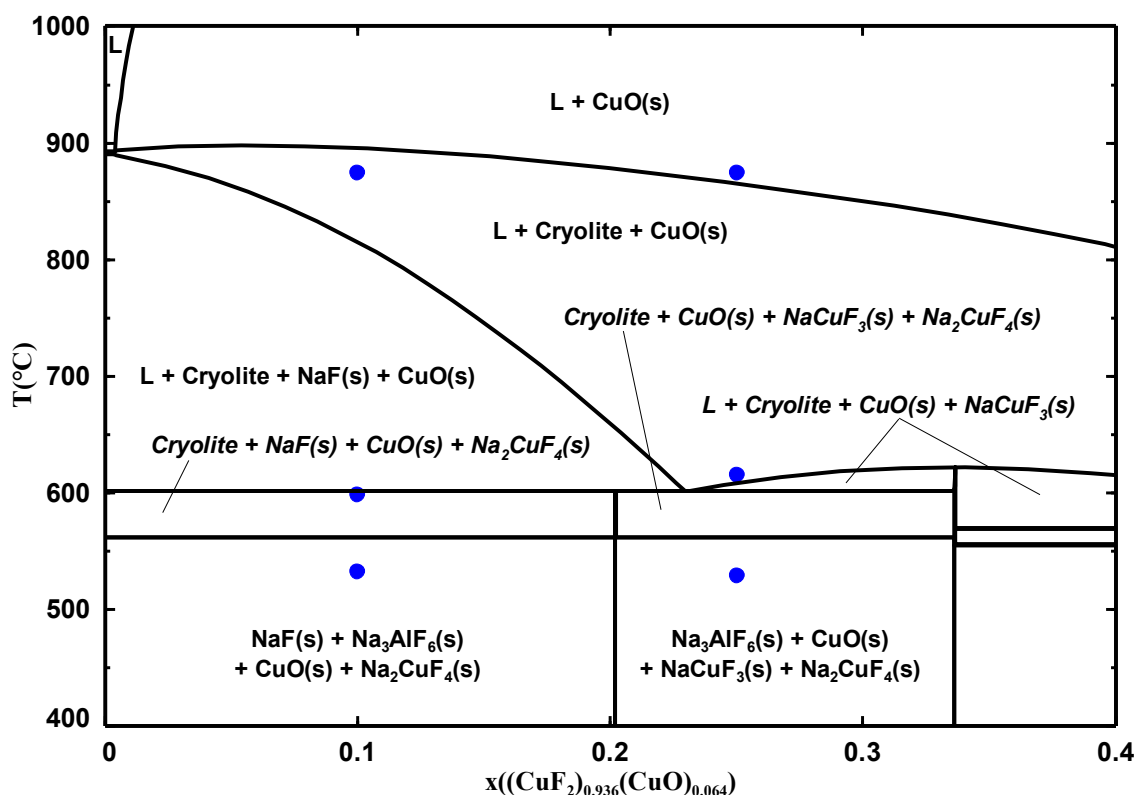


Figure 6.15 : Diagramme calculé de la section isoplèthe  $(\text{NaF})_{0.868}(\text{AlF}_3)_{0.132}\text{-(CuF}_2)_{0.936}(\text{CuO})_{0.064}$ , température en fonction de la fraction molaire de  $(\text{CuF}_2)_{0.936}(\text{CuO})_{0.064}$ .

● Mesures de DSC effectuées sur le système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3\text{-Pt}$  (ce travail).

Tableau 6.6 : Transitions de phases mesurées par DSC et calculées à partir du modèle thermodynamique optimisé pour les systèmes  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3\text{-(Cu, Pt)}$  à 10 et 25% molaire de  $\text{CuF}_2$  et un ratio cryolithique ( $\text{NaF/AlF}_3$ ) de 6.6

| Système  | Mesuré DSC (°C) | Calculé (°C) | Transition de phases  |
|--|-----------------|--------------|---|
| <b><u>CuF<sub>2</sub>-NaF-AlF<sub>3</sub>-Cu</u>*</b><br>• 10% mol. $(\text{CuF}_2)_{0.936}(\text{CuO})_{0.064}$<br>• 78.2% mol. NaF<br>• 11.8% mol. $\text{AlF}_3$  | 528             | 562          | $\alpha\text{-Na}_3\text{AlF}_6 \rightarrow \beta\text{-Na}_3\text{AlF}_6$            |
|  | 608             | 599          | $\text{Na}_2\text{CuF}_4 \rightarrow \text{L} + \text{NaF} + \text{Na}_3\text{AlF}_6$ |
|  | 826             | 812          | $\text{NaF} \rightarrow \text{L}$   |
|  | 862             | 884          | $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \rightarrow \text{L}$  |
| <b><u>CuF<sub>2</sub>-NaF-AlF<sub>3</sub>-Pt</u>**</b><br>• 10% mol. $(\text{CuF}_2)_{0.936}(\text{CuO})_{0.064}$<br>• 78.2% mol. NaF<br>• 11.8% mol. $\text{AlF}_3$ | 532             | 562          | $\alpha\text{-Na}_3\text{AlF}_6 \rightarrow \beta\text{-Na}_3\text{AlF}_6$            |
|  | 598             | 602          | $\text{Na}_2\text{CuF}_4 \rightarrow \text{L} + \text{NaF} + \text{Na}_3\text{AlF}_6$ |
|  | -               | 814          | $\text{NaF} \rightarrow \text{L}$   |
|  | 874             | 896          | $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \rightarrow \text{L}$  |
| <b><u>CuF<sub>2</sub>-NaF-AlF<sub>3</sub>-Pt</u>**</b><br>• 25% mol. $(\text{CuF}_2)_{0.936}(\text{CuO})_{0.064}$<br>• 65.2% mol. NaF<br>• 9.8% mol. $\text{AlF}_3$  | 529             | 562          | $\alpha\text{-Na}_3\text{AlF}_6 \rightarrow \beta\text{-Na}_3\text{AlF}_6$            |
|  | 615             | 602          | $\text{Na}_2\text{CuF}_4 \rightarrow \text{NaCuF}_3 + \text{Na}_3\text{AlF}_6$        |
|  | -               | 608          | $\text{NaCuF}_3 \rightarrow \text{L}$   |
|  | 874             | 832          | $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \rightarrow \text{L}$  |

\* Activité du  $\text{Cu(s)}$  unitaire // Toutes les transitions présentées sont en équilibre avec le  $\text{Cu}_2\text{O(s)}$

\*\* Toutes les transitions présentées sont en équilibre avec le  $\text{CuO(s)}$

La Figure 6.16 présente la projection du *liquidus* de la solution liquide du système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$ . Il s'agit d'une représentation idéalisée (en négligeant l'impact des composés oxydés sur les équilibres de phases) des systèmes étudiés expérimentalement dans le présent travail. Cinq réactions univariantes ternaires sont calculées et rapportées dans le Tableau 6.7.

Tableau 6.7 : Réactions univariantes calculées du système ternaire  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$

| Réaction univariante  | Température (°C) | $x(\text{CuF}_2)$ | $x(\text{NaF})$ | $x(\text{AlF}_3)$ |
|---|------------------|-------------------|-----------------|-------------------|
| $\text{L} + \text{AlF}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{CuF}_2(\text{s}) + \text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}(\text{s})$            | 626              | 0.423             | 0.323           | 0.254             |
| $\text{L} + \text{NaF}(\text{s}) \leftrightarrow \text{Na}_2\text{CuF}_4(\text{s}) + \text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{s})$               | 602              | 0.351             | 0.636           | 0.013             |
| $\text{L} + \text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}(\text{s}) \leftrightarrow \text{CuF}_2(\text{s}) + \text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{s})$ | 601              | 0.597             | 0.343           | 0.060             |
| $\text{L} \leftrightarrow \text{CuF}_2(\text{s}) + \text{NaCuF}_3(\text{s}) + \text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{s})$                      | 571              | 0.630             | 0.353           | 0.017             |
| $\text{L} + \text{Na}_2\text{CuF}_4(\text{s}) \leftrightarrow \text{NaCuF}_3(\text{s}) + \text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{s})$           | 601              | 0.354             | 0.634           | 0.013             |

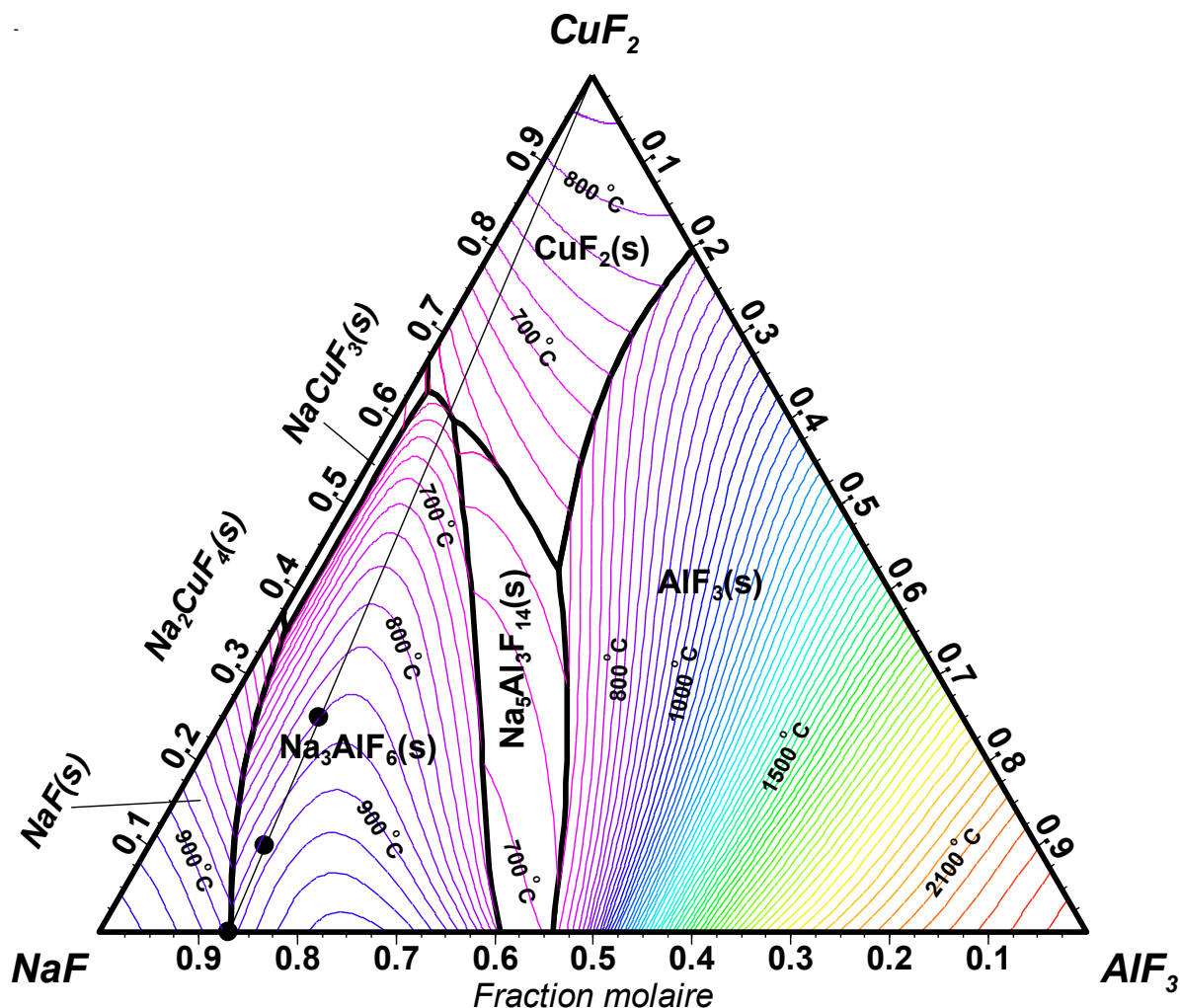


Figure 6.16 : Projection du *liquidus* de la solution de fluorures fondus du système ternaire  $\text{CuF}_2$ - $\text{NaF}$ - $\text{AlF}_3$  entre 571 et 2248°C : les lignes univariantes sont noires et grasses, les isothermes sont en couleur (bleu = froid, rouge = chaud). La droite noire correspond à la section isoplèthe entre le composé fictif  $(\text{NaF})_{0.868}(\text{AlF}_3)_{0.132}$  (CR=6.6) et le  $\text{CuF}_2$ . ● Compositions étudiées expérimentalement et présentées dans la Section 6.2.

Sur la Figure 6.16, plus le système est riche en  $\text{CuF}_2$  sur la droite à ratio molaire  $\text{NaF}/\text{AlF}_3$  constant de 6.6, plus le système s'éloigne de la ligne univariante dont l'origine est située à l'eutectique du joint binaire  $\text{NaF}$ - $\text{AlF}_3$  (correspondant au système de référence  $\text{NaF}$ - $\text{AlF}_3$ -BN). À l'opposé, en suivant cette direction, le système longe un front de crête dans le champ de cristallisation de la cryolithe, orienté plus ou moins parallèlement à l'isoplèthe, où les isothermes passent par une teneur maximale en  $\text{CuF}_2$ . Cela pourrait expliquer que les « pseudo-*liquidus* » mesurés dans un

creuset interne de Pt pour les deux compositions ternaires identifiées sur la Figure 6.16 soient à la même température. L'analyse de ce diagramme de phases permet d'envisager que ces deux compositions soient situées sur la même isotherme ou presque.

En bref, en vertu des données expérimentales obtenues dans ce travail, une simple interpolation ternaire selon la méthode de Kohler est satisfaisante. Ainsi, aucun paramètre d'interaction ternaire pour le liquide et aucun composé ternaire n'ont été ajoutés au modèle thermodynamique. Il reste donc quelques degrés de liberté supplémentaires pour ajuster ce dernier, afin de prendre en compte d'éventuelles données supplémentaires.

### 6.3 Système $\text{Cu}_2\text{O}$ -NaF

Cette section présente le modèle thermodynamique approximé du système réciproque dont les quatre constituants sont le fluorure cuivreux ( $\text{CuF}$ ), l'oxyde cuivreux ou cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), l'oxyde de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) et le fluorure de sodium ( $\text{NaF}$ ). L'élaboration de ce modèle d'approximation est importante, puisqu'aucune donnée expérimentale n'est disponible pour les joints binaires NaF-CuF et CuF- $\text{Cu}_2\text{O}$ . La solution liquide est donc évaluée à l'aide d'approximations par des systèmes analogues à ces deux derniers systèmes binaires, soit les systèmes NaF-LiF et LiF- $\text{Li}_2\text{O}$  respectivement. Des données sont disponibles pour le système binaire  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{Cu}_2\text{O}$  [115] et la solution liquide du système binaire NaF- $\text{Na}_2\text{O}$  est supposée idéale. Une évaluation approximée des équilibres le long de la diagonale réciproque stable du système, soit NaF- $\text{Cu}_2\text{O}$ , est obtenue à partir de l'évaluation, optimisée ou approximée des sous-systèmes binaires à ion commun. L'évaluation thermodynamique résultante est comparée aux mesures de DSC ponctuelles effectuées sur cette même diagonale réciproque stable. Les nombres de coordination et les paramètres de modèle de la solution liquide sont présentés dans la Section 6.4.

#### 6.3.1 Sous-système $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{Cu}_2\text{O}$

Coursol et al. [115] ont étudié expérimentalement le système binaire  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{Cu}_2\text{O}$  en équilibre avec le Cu(s), par ATD et par analyse dispersive en longueur d'onde (WSD). Les données ont été obtenues par équilibration d'environ 40g de laitier à différentes compositions avec 5g de Cu, de façon à ce que le système soit toujours en équilibre avec le Cu. Cette précaution est nécessaire pour

mesurer des arrêts thermiques, puisque le  $\text{Cu}_2\text{O}$  a tendance à se décomposer dès l'apparition d'une phase liquide, car le Cu monovalent peut se dismuter partiellement en Cu divalent et en Cu métallique. La présence de Cu en excès tend donc à favoriser le  $\text{Cu}^+$  par rapport au  $\text{Cu}^{2+}$  dans le liquide.

Le système binaire  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cu}_2\text{O}$  a été modélisé à partir des données de Coursol et al. [115] et le diagramme de phases calculé est présenté à la Figure 6.17. Une activité unitaire du  $\text{Cu(s)}$  est considérée pour calculer ce diagramme de phases. Il faut noter que l'axe des abscisses donne la composition du système en fraction **massique**, selon les données de Coursol et al. Le modèle de la solution solide de cuprite et les paramètres d'interaction sont présentés dans l'Annexe D.

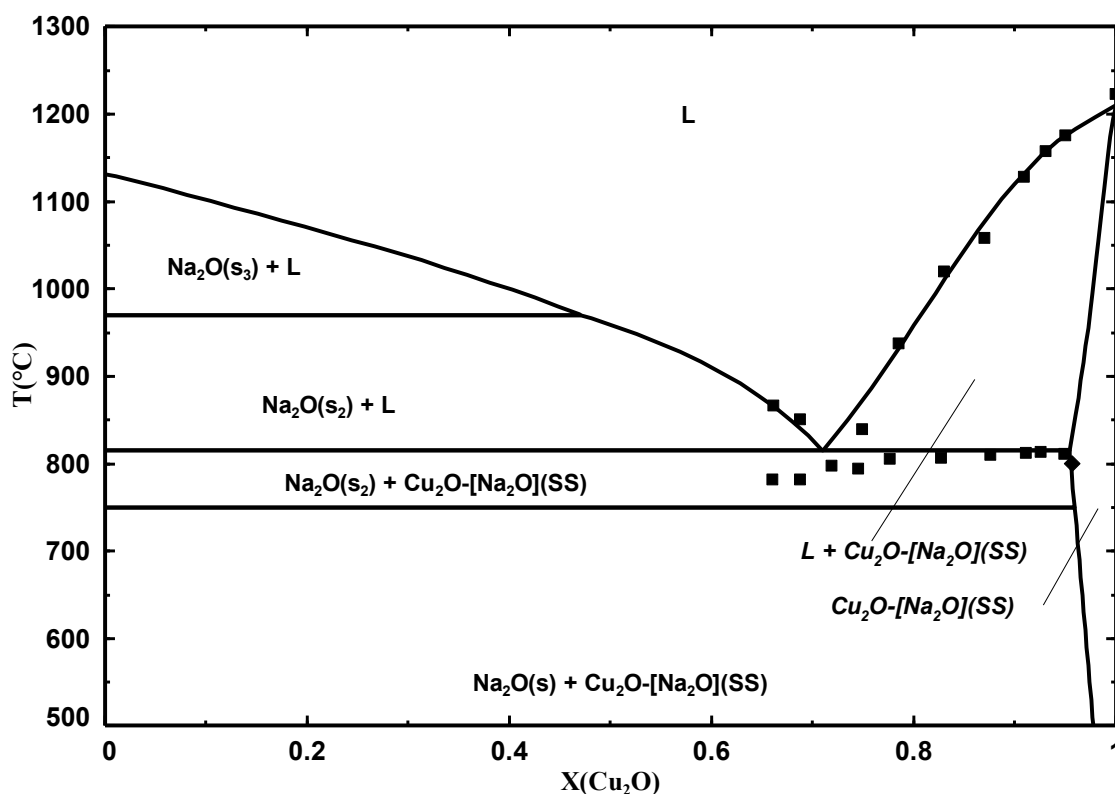


Figure 6.17: Diagramme de phases calculé du système  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cu}_2\text{O}$  en équilibre avec le  $\text{Cu(s)}$ , température en fonction de la fraction massique de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . ■ Mesures d'ATD de Coursol et al. [115]. ♦ Analyse WDS de Coursol et al.



Selon Coursol et al. [115], le système  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cu}_2\text{O}$  présente un eutectique à une température de  $803^\circ\text{C}$  à une composition massique de 28% en  $\text{Na}_2\text{O}$ . Une solubilité en phase solide de 5% massique en  $\text{Na}_2\text{O}$  est mesurée dans le  $\text{Cu}_2\text{O}$ . La structure cristalline du  $\text{Cu}_2\text{O}$ , de type cubique, est appelée la cuprite. Dans la structure cristalline de la cuprite, les atomes de Cu sont configurés selon une structure cubique-face-centrée (cfc), tandis que les atomes d'oxygène adoptent une structure cubique centrée (cc) [116]. Le Na ne peut pas se substituer entièrement au Cu dans cette structure, puisque leurs rayons ioniques ne sont pas semblables, avec  $0.77 \text{ \AA}$  et  $1.02 \text{ \AA}$  pour le  $\text{Cu}^+$  et le  $\text{Na}^+$ , respectivement [90]. Cette solution solide terminale est notée  $\text{Cu}_2\text{O}-[\text{Na}_2\text{O}](\text{SS})$  sur la Figure 6.17.

Une solution solide a été ajoutée à la base de données pour modéliser la solubilité partielle de  $\text{Na}_2\text{O}$  dans la cuprite. Le modèle CEF à deux sous-réseaux permet de modéliser la cuprite. Le  $\text{Cu}^+$  et le  $\text{Na}^+$  occupent le sous-réseau cationique, tandis que le  $\text{O}^{2-}$  occupe le sous-réseau anionique. Les deux constituants de la solution sont  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ . La solution doit permettre de représenter la solubilité de 5% massique de sodium sur le sous-réseau cationique riche en Cu. Les propriétés thermodynamiques  $\Delta H_{298}$ ,  $S_{298}$  et  $C_p(T)$  pour le  $\text{Cu}_2\text{O}$  proviennent de Shishin [56], tandis que celles de  $\text{Na}_2\text{O}$  proviennent de la base de données FactPS de FactSage™ [14-16].

### 6.3.2 Modèle thermodynamique prédictif et validation expérimentale

La Figure 6.18 présente le diagramme de phases de la diagonale  $\text{NaF}-\text{Cu}_2\text{O}$  du système réciproque  $\text{CuF}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{NaF}$ , dont la solution liquide a été évaluée de la manière suivante pour chacun des quatre sous-systèmes binaires à ions communs :

- $\text{CuF}-\text{Cu}_2\text{O}$  : Approximation à partir du système analogue  $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{O}$ ;
  - $R_{\text{Cu}^+} = 0.77 \text{ \AA}$ ;
  - $R_{\text{Li}^+} = 0.76 \text{ \AA}$ .
- $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$  : Optimisation en équilibre avec le  $\text{Cu}(\text{s})$  à partir des données expérimentales de Coursol et al. [115];
- $\text{Na}_2\text{O}-\text{NaF}$  : Approximation par une solution idéale;
- $\text{NaF}-\text{CuF}$  : Approximation à partir du système analogue  $\text{NaF}-\text{LiF}$ .

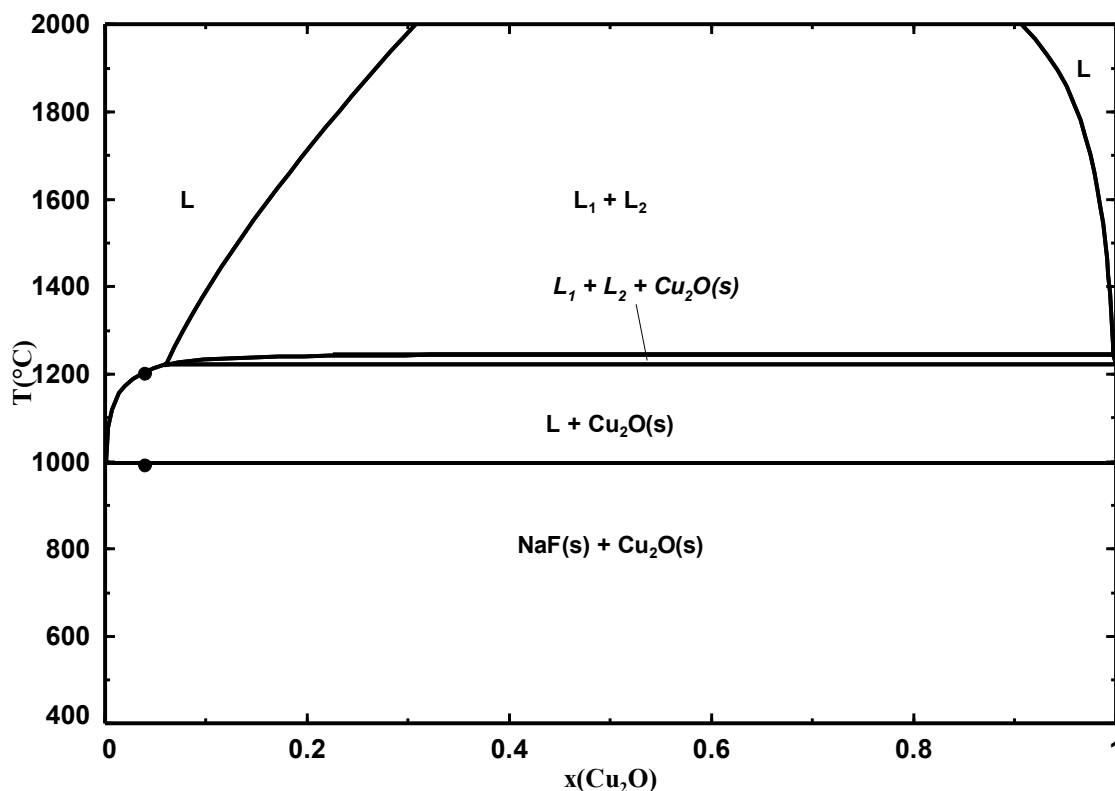


Figure 6.18: Diagramme de phases calculé du système NaF-Cu<sub>2</sub>O, température en fonction de la fraction molaire de Cu<sub>2</sub>O. • Mesures de DSC effectuées dans ce travail (Figure 6.19).

Dans la présente recherche, la diagonale réciproque stable NaF-Cu<sub>2</sub>O a été étudiée par DSC à une composition en Cu<sub>2</sub>O de 4% molaire dans un creuset interne de Pt. Deux cycles ont été effectués pour ce système et sont présentés sur la Figure 6.19. Le deuxième cycle a été considéré pour l'identification des transitions de phases, afin de s'assurer de l'homogénéité du mélange dilué des réactifs. Sur le thermogramme correspondant, deux pics sont détectés au chauffage, tandis qu'un seul pic très énergétique est présent sur la courbe de refroidissement. La première transition est très énergétique. Selon le diagramme de phases prédictif calculé (Figure 6.18), elle correspond à la fusion du NaF et à l'apparition d'une immiscibilité entre les phases liquides. Cette transition est identifiée sur la courbe de refroidissement à 990°C. La seconde transition, quant à elle, est beaucoup moins intense et n'est détectée que lors du chauffage de l'échantillon. Elle est associée au *liquidus* du système. Ces deux transitions sont rapportées sur la Figure 6.18 et sont en excellent accord avec les transitions de phases prédites par ce modèle approximé. La transition prédite aux alentours de 600°C par le modèle thermodynamique n'est cependant pas observée

expérimentalement. La grande cohérence entre le modèle et les données expérimentales ponctuelles permet de valider que l'approximation du  $\text{Cu}^+$  par le  $\text{Li}^+$  est raisonnable et qu'elle pourrait conséquemment être appliquée à d'autres systèmes pour lesquels les données expérimentales pourraient être inexistantes ou insuffisantes.

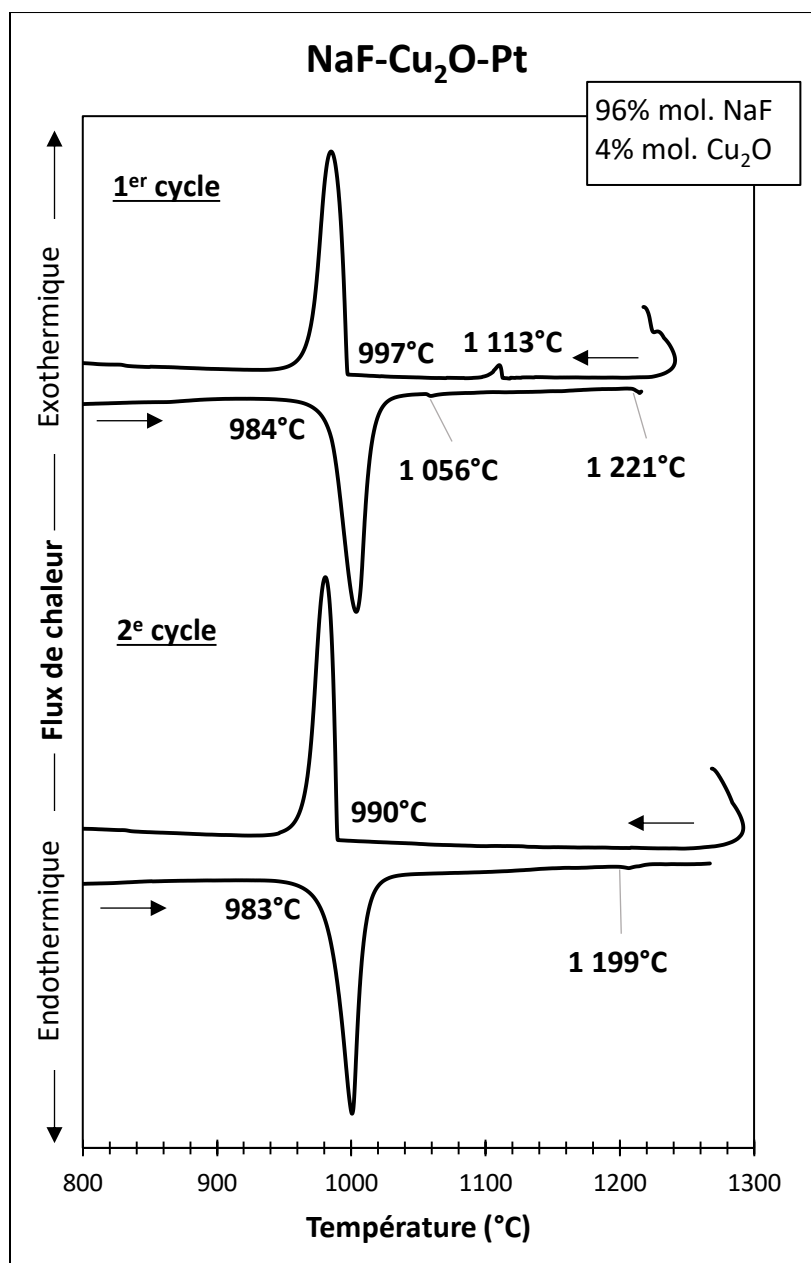


Figure 6.19: Thermogrammes des 2<sup>e</sup> cycles de DSC effectués sur le système NaF-Cu<sub>2</sub>O-Pt, avec 4% molaire de Cu<sub>2</sub>O.

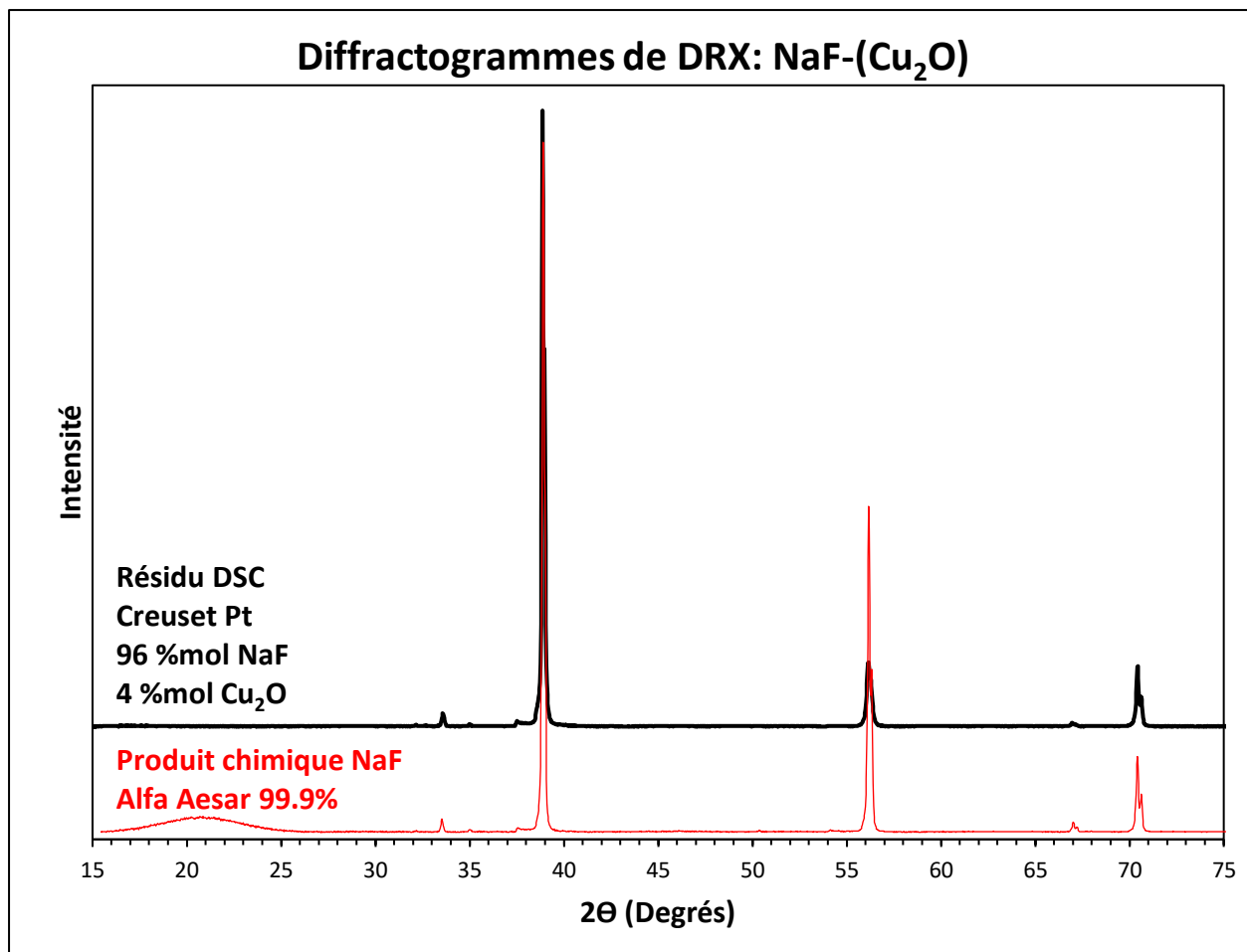


Figure 6.20 : Diffractogrammes pour le système NaF-Cu<sub>2</sub>O dans un creuset interne de platine (en noir) et le réactif de NaF pur (en rouge).

Le diffractogramme du résidu est comparé à celui du réactif de NaF pur à la Figure 6.20. Ces deux diffractogrammes sont sensiblement identiques. Le NaF est donc l'unique phase détectée dans le résidu. Ce résultat est inattendu, étant donné que l'échantillon initial avait une teneur de Cu<sub>2</sub>O de 12% massique, ce qui excède largement la limite de détection de l'appareil évaluée à 2% massique. Cependant, le résidu a été partiellement récupéré, en surface et par une méthode intrusive. Comme le Cu<sub>2</sub>O se solifie en premier au refroidissement et que ce dernier a une densité plus grande que la solution liquide, il est probable que le Cu<sub>2</sub>O ait coulé au fond du creuset. Tout le résidu n'ayant pas été récupéré, il est possible que l'échantillon analysé par DRX ait été enrichi en NaF par rapport à la composition globale.

## 6.4 Paramètres du modèle thermodynamique

Tableau 6.8 : Propriétés optimisées des composés purs

| Composé   | $\Delta H^\circ_{298K}$<br>(J·mol <sup>-1</sup> ) | $S^\circ_{298K}$<br>(J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ) | Température<br>(K)                       | $C_p$<br>(J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )  | Référence  |
|---|---|---|--|---|------------|
| NaF(s)  | -575,384  | 51.2120   | 298 à 2500                               | $46.5888 + 0.0117 (T/K) - 212,966 (T/K)^{-2}$   | [VLAB]     |
| NaF(l)  | -556,963  | 52.9864   | 298 à 2500                               | 70.5673   | [VLAB]     |
| Na <sub>2</sub> O(s)                                | -417,982  | 75.0610   | 298 à 1405<br>1405 à 1500                | $66.2160 + 0.0438651 (T/K) - 813,370 (T/K)^{-2} - 1.40875 \cdot 10^{-5} (T/K)^2$<br>104.6000  | [VLAB]     |
| Na <sub>2</sub> O(s2)                               | -416,225  | 76.7788   |  | Même fonction de $C_p$ que celle du Na <sub>2</sub> O(s)  | [VLAB]     |
| Na <sub>2</sub> O(s3)                               | -404,300  | 86.3720   |  | Même fonction de $C_p$ que celle du Na <sub>2</sub> O(s)  | [VLAB]     |
| Na <sub>2</sub> O(l)                                | -356,602  | 120.3205  |  | Même fonction de $C_p$ que celle du Na <sub>2</sub> O(s)  | [VLAB]     |
| AlF <sub>3</sub> (s)                                | -1,509,169  | 73.0000   | 298 à 728<br>728 à 3000                  | $798.5620 - 1.0973144 (T/K) + 18,234,514 (T/K)^{-2} + 6.50000 \cdot 10^{-4} (T/K)^2$<br>$92.3350 + 0.0092535 (T/K) - 770,902 (T/K)^{-2}$  | [VLAB]     |
| AlF <sub>3</sub> (s2)                               | -1,508,605  | 66.8392   | 298 à 728<br>728 à 3000                  | $798.5620 - 1.0973144 (T/K) + 18,234,514 (T/K)^{-2} + 6.50000 \cdot 10^{-4} (T/K)^2$<br>$92.3350 + 0.0092535 (T/K) - 770,902 (T/K)^{-2}$  | [VLAB]     |
| AlF <sub>3</sub> (l)                                | -1,421,543  | 94.9005   | 298 à 800<br>800 à 1850<br>1850 à 4000   | $97.4204 + 0.0014631 (T/K) - 34,506 (T/K)^{-2}$<br>$193.3205 - 16,192,193 (T/K)^{-2} + 119.834 (T/K)^{-1} - 6,202 (T/K)^{-0.5}$<br>125.52   | [VLAB]     |
| Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> (s)                | -3,315,100  | 236.2484  | 298 à 836<br>836 à 1200                  | $672.0000 + 50,265,938 (T/K)^{-2} - 12,514 (T/K)^{-0.5} - 7,822,442,803 (T/K)^{-3}$<br>$179.6276 + 0.1389260 (T/K)$   | [VLAB]     |
| Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> (s2)               | -3,319,766  | 215.2290  | 298 à 1500                               | 283.2568  | [VLAB]     |
| Na <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> F <sub>14</sub> (s) | -7,551,386  | 503.3402  | 298 à 1010<br>1010 à 1500                | $92.2254 - 20,716,271 (T/K)^{-2} + 10.2186 (T/K)^{0.5} + 6,119 (T/K)^{-0.5}$<br>$+ 1,695,264,830 (T/K)^{-3}$<br>$1630.5876 - 186,460,251 (T/K)^{-2} + 1,387,768 (T/K)^{-1} - 70,901 (T/K)^{-0.5}$ | [VLAB]     |
| NaCu <sub>3</sub> F <sub>7</sub> (s)                | -2,237,430  | 254.6120  | 298 à 1109<br>1109 à 2500<br>2500 à 4000 | $265.8859 + 0.0755376 (T/K) - 3,847,286 (T/K)^{-2} + 2.34000 \cdot 10^{-9} (T/K)^2$<br>$346.5888 + 0.0117000 (T/K) - 212,966 (T/K)^{-2}$<br>375.8048  | Ce travail |
| NaCuF <sub>3</sub> (s)                              | -1,141,400  | 121.0120  | 298 à 1109<br>1109 à 2500<br>2500 à 4000 | $119.6879 + 0.0329792 (T/K) - 1,424,406 (T/K)^{-2} + 7.80000 \cdot 10^{-10} (T/K)^2$<br>$146.5888 + 0.0117000 (T/K) - 212,966 (T/K)^{-2}$<br>175.8048   | Ce travail |
| Na <sub>2</sub> CuF <sub>4</sub> (s)                | -1,719,500  | 169.2240  | 298 à 1109<br>1109 à 2500<br>2500 à 4000 | $166.2767 + 0.0446792 (T/K) - 1,637,371 (T/K)^{-2} + 7.80000 \cdot 10^{-10} (T/K)^2$<br>$193.1777 + 0.023400 (T/K) - 425,931 (T/K)^{-2}$<br>251.6095  | Ce travail |

Tableau 6.9 : Nombres de coordination des 2° plus proches voisins pour les différents quadruplets AB/XY différents des valeurs fixées par défaut pour la solution de sels fondus du système Cu-Na-Al-O-F

| A                | B                             | X               | Y               | $Z_{AB/XY}^A$ | $Z_{AB/XY}^B$ | $Z_{AB/XY}^X$ | $Z_{AB/XY}^Y$ |
|------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Cu <sup>+</sup>  | Na <sup>+</sup>               | O <sup>2-</sup> | O <sup>2-</sup> | 2             | 3             | 4.8           | 4.8           |
| Cu <sup>+</sup>  | Al <sup>3+</sup> (V)          | F <sup>-</sup>  | F <sup>-</sup>  | 3             | 6             | 2.4           | 2.4           |
| Cu <sup>+</sup>  | Al <sup>3+</sup> (IV)         | F <sup>-</sup>  | F <sup>-</sup>  | 4             | 4             | 2             | 2             |
| Cu <sup>2+</sup> | Al <sup>3+</sup> (IV)         | F <sup>-</sup>  | F <sup>-</sup>  | 6             | 3             | 1.5           | 1.5           |
| Cu <sup>2+</sup> | Al <sub>2</sub> <sup>6+</sup> | F <sup>-</sup>  | F <sup>-</sup>  | 6             | 3             | 0.857         | 0.857         |

Tableau 6.10 : Paramètres de modèle optimisés pour la solution de sels fondus du système Cu-Na-Al-O-F

| Paramètre                           | Valeur<br>(J · mol <sup>-1</sup> )   |
|-------------------------------------|--|
| $\Delta g_{Cu^{2+}Na^{+}/F,F}$      | $-13,000 - 11,300x_{Cu^{2+}Cu^{2+}} - 4,000x_{Na^{+}Na^{+}}$                             |
| $\Delta g_{Cu^{+}Na^{+}/F,F}$       | $-2,385 + 0.71128(T/K) - 544x_{Cu^{+}Cu^{+}} - 293x_{Na^{+}Na^{+}}$                      |
| $\Delta g_{Cu^{+}Na^{+}/O,O}$       | $-8,800 + 1,000x_{Cu^{+}Cu^{+}} + 8,000x_{Na^{+}Na^{+}}$                                 |
| $\Delta g_{Cu^{2+}Al^{3+}(IV)/F,F}$ | -27,509  |
| $\Delta g_{Cu^{2+}Al^{3+}(V)/F,F}$  | $-16,744 + 6,279x_{Al^{3+}(V)Al^{3+}(V)}$  |
| $\Delta g_{Cu^{+}Al^{3+}(IV)/F,F}$  | $-20,438 - 16.734(T/K) + (2.6377 - 2.017 \cdot 10^{-4} (T/K))x_{Al^{3+}(IV)Al^{3+}(IV)}$ |
| $\Delta g_{Cu^{+}Al^{3+}(V)/F,F}$   | $-51,652 - 4.1848(T/K) - 5,858x_{Cu^{+}Cu^{+}}$  |
| $\Delta g_{Cu^{+}Al_2^{6+}/F,F}$    | $-32,988 - 29.288(T/K)$  |

## CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE

### 7.1 Impact des impuretés dans les systèmes binaires et ternaires

Dans l'article (Chapitre 5), on met en évidence le fait qu'autant dans le creuset interne de cuivre que dans celui de platine, l'impureté de CuO initialement présente à une teneur de 5% massique dans le réactif de  $\text{CuF}_2$  est réduite en  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Les mécanismes réactionnels par lesquels cette réduction a lieu sont différents pour les deux types de creusets (Réaction 5-7 en creuset interne de Cu et Réaction 5-8 en creuset interne de Pt). Pour les systèmes binaire ( $\text{CuF}_2\text{-NaF}$ ) et ternaire ( $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$ ) étudiés expérimentalement, les échantillons sont dilués en CuO par rapport aux échantillons de  $\text{CuF}_2$ , avec des teneurs calculées de 4 et 1% massique, respectivement. Malgré cette teneur inférieure du CuO dans ces deux systèmes, on pourrait s'attendre à ce que les Réactions 5-7 et 5-8 aient également lieu dans des creusets de Cu et de Pt, respectivement.

Cette hypothèse s'est avérée vraie dans le cas du système  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  étudié dans un creuset interne de Cu, où la seule espèce oxydée détectée par DRX dans le résidu est le  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Cependant, seul le CuO est détecté dans le résidu de ce même système étudié en creuset interne de Pt. Pourtant, des traces de corrosion ont bien été détectées sur le bouchon en nickel, bien qu'elles apparaissent moins sévères visuellement que dans le cas du système  $\text{CuF}_2\text{-Pt}$  (Figure 7.1). Contrairement au système  $\text{CuF}_2\text{-Pt}$ , la couche de corrosion sur le bouchon de nickel n'a pas été caractérisée par MEB dans le cas du système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-Pt}$ . Il semble donc qu'autant les aspects thermodynamiques que cinétiques doivent être considérés pour comprendre la réaction de réduction du CuO par l'émission d' $\text{O}_2(\text{g})$  suivie de l'oxydation superficielle du bouchon en Ni. Rappelons d'abord la démarche expérimentale qui a été suivie dans le cas des expériences de DSC effectuées dans un creuset interne de Pt.

- Le système  $\text{CuF}_2\text{-Pt}$  a été chauffé jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  et quatre cycles ont été effectués. L'analyse DRX sur le résidu récupéré après les cycles de DSC indique que tout le CuO a été réduit en  $\text{Cu}_2\text{O}$ .
- Le système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-Pt}$  a été chauffé jusqu'à  $700^\circ\text{C}$  et seulement deux cycles ont été nécessaires pour obtenir un thermogramme reproductible et comparable à celui obtenu dans un creuset interne de Cu.

Supposons que la réaction de réduction du  $\text{CuO}$  se soit amorcée pour le système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-Pt}$ , mais que pour des limites cinétiques (température et nombre de cycles effectués), la Réaction 5-8 n'ait que faiblement avancé. Ce faisant, la phase  $\text{Cu}_2\text{O}$  serait formée en faibles proportions, mais sous la limite de détection par DRX. Le faible avancement de la réaction causerait un faible dégagement d' $\text{O}_2$  et conséquemment une oxydation légère du bouchon.

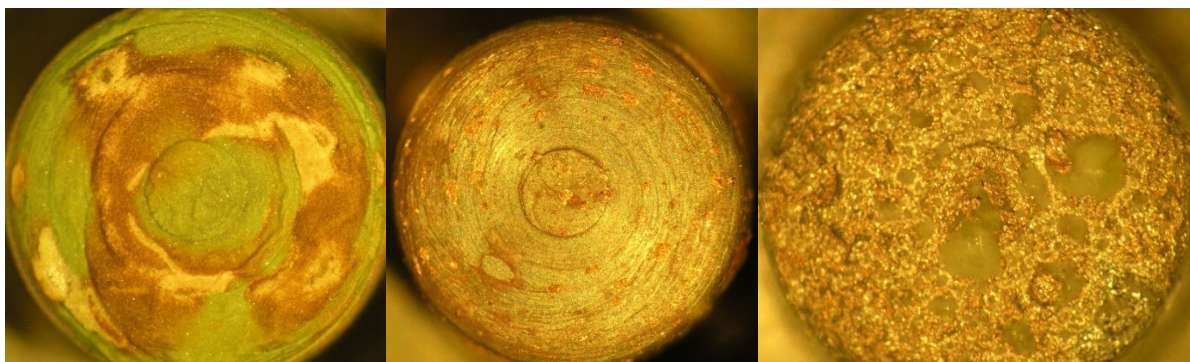


Figure 7.1 : Photographie au microscope optique de la région exposée des bouchons de Ni aux vapeurs. Le diamètre des sections circulaires est de 3.25 mm. À gauche : Système  $\text{CuF}_2\text{-Pt}$ . Au centre : Système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-Pt}$ . À droite : Système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3\text{-Pt}$  avec 25% molaire de  $\text{CuF}_2$ .

Pour le système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$  étudié dans un creuset interne de Cu ou de Pt, il y a une différence importante sur les courbes de DSC au refroidissement entre les échantillons étudiés en fonction de la nature du creuset interne. En effet, il y a présence de deux pics exothermiques à haute température ( $826^\circ\text{C}$  et  $862^\circ\text{C}$ ) lors du refroidissement de l'échantillon en creuset interne de Cu, tandis qu'il n'y a qu'un seul pic dans la même région ( $874^\circ\text{C}$ ) pour l'échantillon en creuset interne de Pt. Rappelons quelques faits pour chaque système :

- Pour tous les tests, le ratio cryolithique molaire ( $\text{NaF}/\text{AlF}_3$ ) est maintenu constant à 6.6. Tous les systèmes ont été chauffés jusqu'à une température maximale d'environ  $1000^\circ\text{C}$ . Pour tous les systèmes, aucune trace de phase oxydée n'est détectée par DRX;
- Le système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3\text{-Cu}$  contenait 10% molaire de  $\text{CuF}_2$ . Deux cycles de DSC ont été effectués. Aucune trace d'oxyde n'est détectée par DRX dans le résidu;



- Le système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3\text{-Pt}$  contenant 10% molaire de  $\text{CuF}_2$  a été le premier testé dans le creuset avec un revêtement interne de Pt. Avant de procéder aux mesures de DSC, un premier chauffage a été effectué dans un four tubulaire afin de valider l'étanchéité de la cellule contenant cet échantillon. Le 1<sup>er</sup> cycle de ce système correspond donc au deuxième cycle de chauffage et refroidissement. Deux cycles supplémentaires ont été effectués en DSC pour ce système;
- Deux cycles de DSC ont été effectués pour étudier le système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3\text{-Pt}$  contenant 25% molaire de  $\text{CuF}_2$ .

Il existe une différence marquée au refroidissement entre les thermogrammes du système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$  avec 10% molaire de  $\text{CuF}_2$  lors d'une étude en creuset interne de Cu ou de Pt. Pourtant les diffractogrammes des résidus montrent la présence des mêmes phases cristallisées pour les deux creusets internes. Le modèle thermodynamique présenté dans ce mémoire indique que quatre transitions de phases devraient être observées pour cet échantillon, autant dans un creuset interne de Cu que de Pt. Selon le modèle, la différence d'avancement des réactions de réduction de l'impureté CuO entre les creusets internes de Cu et de Pt ne devrait pas avoir d'impact significatif sur l'allure des thermogrammes, puisqu'aucune transition de phases associée au CuO ou au  $\text{Cu}_2\text{O}$  n'a lieu dans cet intervalle de température, soit entre 826 et 874°C. La différence entre les thermogrammes de cet échantillon pourrait donc être due à des aspects cinétiques relatifs au type de creuset, ou à l'influence d'un composé ternaire qui ne serait stable qu'en creuset de Pt, par exemple le  $\text{Na}_2\text{CuAlF}_7$ .

## 7.2 Aspects pratiques pour le développement des anodes inertes

Les résultats de la présente recherche permettent de mieux comprendre l'impact potentiel de la présence de cuivre dans un système de sels fondus oxyfluorés. Bien que les systèmes de sels fondus impliqués dans l'électrolyse de l'aluminium soient plus complexes que les systèmes qui ont été étudiés expérimentalement et modélisés dans ce travail, ce dernier permet tout de même d'effectuer des premiers calculs préliminaires utiles pour le développement d'anodes inertes impliquant les fluorures de cuivre dans un bain cryolithique pauvre en alumine. Ceux-ci sont présentés et discutés dans cette section.

### 7.2.1 Stabilité des fluorures de cuivre dans le bain cryolithique

Les tests sur le  $\text{CuF}_2$  contenant des impuretés oxydées ont permis d'étudier la région riche en fluorures du système Cu-O-F. L'impossibilité de se débarrasser de l'impureté de CuO par traitement thermique ainsi que la tendance hygroscopique du  $\text{CuF}_2$  indique la faible stabilité de ce composé à l'état solide, comparativement aux composés oxydés ou hydratés. Ces tests ont permis de mieux comprendre le comportement des impuretés dans des milieux plus ou moins réducteurs. De plus, le  $\text{CuF}_2$  peut réagir avec une quantité non négligeable de Cu en formant une solution liquide avec le CuF contenant approximativement 60% molaire de CuF et 40% molaire de  $\text{CuF}_2$ , selon le modèle optimisé.

Concernant le système  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$ , dans la région riche en  $\text{CuF}_2$ , on observe un eutectique à  $574^\circ\text{C}$ , comparativement à une température de fusion du NaF pur de  $996^\circ\text{C}$ . On constate donc que le  $\text{CuF}_2$  stabilise fortement la phase liquide, qui démontre des déviations négatives par rapport à l'idéalité. Ces interactions négatives sont également observées pour le système ternaire  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$ . Bien que le  $\text{CuF}_2$  soit une espèce minoritaire dans les échantillons étudiés de ce système, l'apparition d'une phase liquide est observée à des températures aussi basses que  $598^\circ\text{C}$ , comparativement à l'eutectique binaire observée à  $888^\circ\text{C}$  pour le système NaF-AlF<sub>3</sub> à un CR de 6.6.

Ces résultats indiquent que même si le  $\text{CuF}_2(\text{s})$  est peu stable et que le  $\text{CuF}(\text{s})$  à température ambiante n'est pas observé, ces composés ont un impact non négligeable sur la solution liquide, soit le bain électrolytique. Par contre, lorsque le  $\text{CuF}_2$  est étudié dans des systèmes multicomposants, la présence de Cu à l'état d'oxydation +1 est fortement défavorisée, même lorsque l'échantillon est étudié dans un creuset interne de Cu.

### 7.2.2 Applications du modèle thermodynamique

Deux exemples d'applications utiles pour la modélisation thermodynamique du procédé d'électrolyse de l'aluminium à partir d'anodes inertes sont présentés dans cette sous-section. Les calculs sont effectués à partir du modèle thermodynamique du système NaF-AlF<sub>3</sub>-Cu-CuF-CuF<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O-CuO développé dans le présent projet.

Dans une première application du modèle, on considère un bain cryolithique sans alumine dissoute, à un ratio cryolithique molaire NaF/AlF<sub>3</sub> de 2.2 et à  $960^\circ\text{C}$ . En supposant une teneur en cuivre dissous de 0.1% molaire de cuivre, la Figure 7.2 présente l'état d'oxydation dans lequel se retrouve

le cuivre en fonction des potentiels de fluor ( $F_2$ ) et d'oxygène ( $O_2$ ). À  $960^\circ\text{C}$ , le  $\text{Cu}^0$  est sous la forme de cuivre solide précipité. Ultimement, il se dépose au fond de la cellule et se dissout dans l'aluminium en fusion. Cette précipitation du cuivre est indésirable, puisqu'elle cause une contamination de l'aluminium. Le  $\text{Cu}^+$  et le  $\text{Cu}^{2+}$  se retrouvent quant à eux dans le bain électrolytique, majoritairement sous la forme de  $\text{CuF}$  et de  $\text{CuF}_2$  en solution, respectivement.

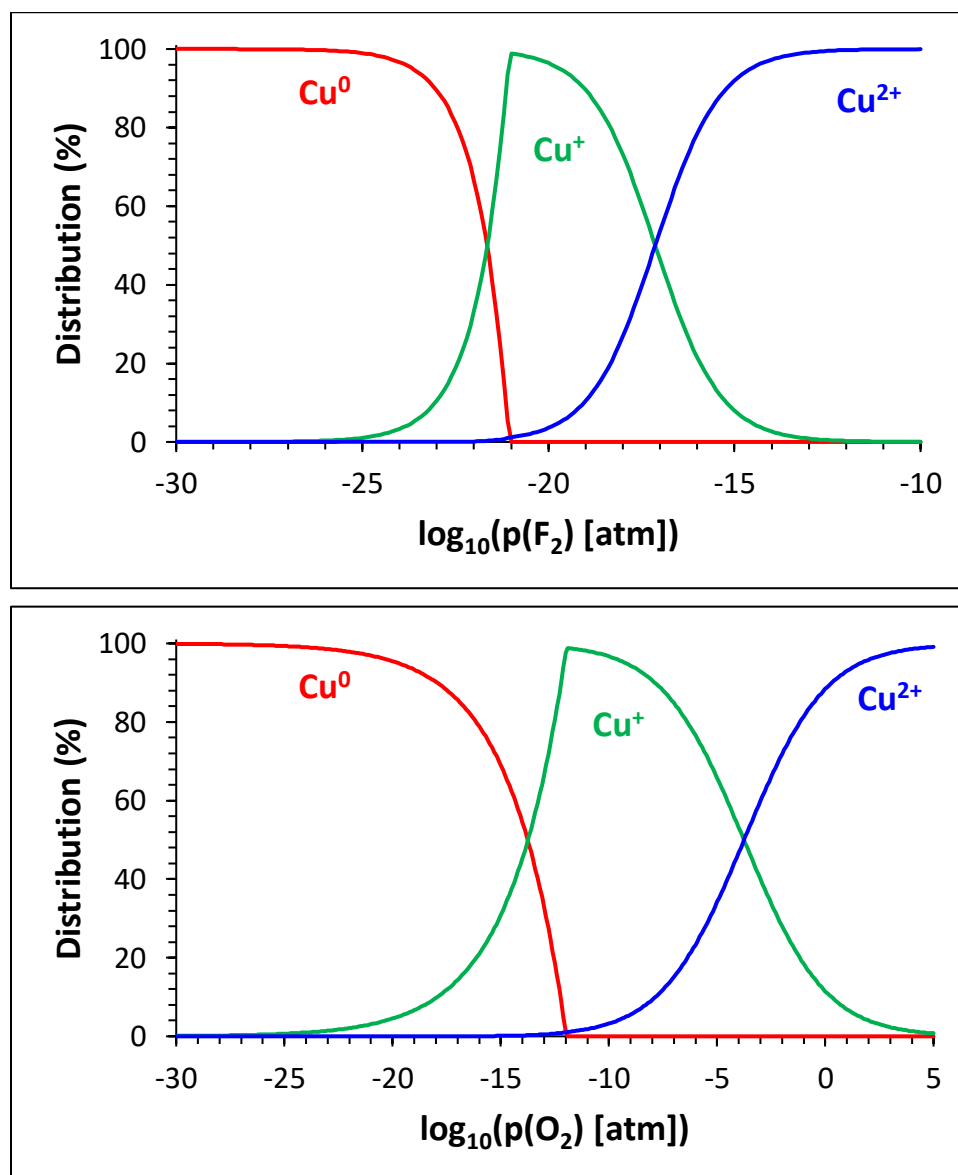


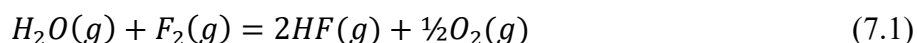
Figure 7.2 : Distribution des différents états d'oxydation du cuivre en fonction des potentiels de  $F_2$  (graphique du haut) et de  $O_2$  (graphique du bas) dans un bain électrolytique sans alumine dissoute, à un ratio cryolithique molaire  $\text{NaF}/\text{AlF}_3$  de 2.2 et une teneur en Cu de 0.1% molaire.

Tableau 7.1 : Potentiels de F<sub>2</sub> et de O<sub>2</sub> calculés à l'anode et à la cathode pour un CR = 2.2 (sans alumine dissoute)

| Électrode | log <sub>10</sub> (P(F <sub>2</sub> ) [atm]) | log <sub>10</sub> (P(O <sub>2</sub> ) [atm]) |
|-----------|--|--|
| Anode     | -18  | 0  |
| Cathode   | -35.5  | -36.5  |

Le Tableau 7.1 présente les conditions à l'anode et à la cathode calculées à 960°C avec le modèle thermodynamique de Chartrand et Pelton [18] pour un bain à un CR de 2.2, sans alumine dissoute. Aux conditions anodiques, le cuivre se retrouve simultanément dans les états d'oxydation +1 et +2, c.-à-d. en solution dans le bain cryolithique sous la forme de CuF et de CuF<sub>2</sub> dissous. En conditions cathodiques, le cuivre est métallique. On constate cependant que la cristallisation du cuivre débute à des pressions partielles de fluor et d'oxygène significativement supérieures à celles calculées à la cathode. Ce résultat indique que le cuivre métallique pourrait précipiter dans l'électrolyte lorsque la teneur en alumine est faible. Dépendamment de la teneur en cuivre dissous dans le bain cryolithique, ce phénomène pourrait avoir un impact non négligeable sur l'hydrodynamique de la cuve d'électrolyse, en raison du mouvement des particules cuivre vers le fond de la cuve.

Une deuxième utilisation intéressante du modèle thermodynamique pour le développement d'anodes inertes consiste à évaluer l'impact du CuF<sub>2</sub> sur le ratio HF/H<sub>2</sub>O dans le gaz en équilibre avec le système Cu-O-F en présence d'eau. Dans le procédé Hall-Héroult, l'eau provient de l'alumine alimentée à la cellule. Elle entraîne l'émission d'HF(g), selon la Réaction 7.1.



Pour une composition donnée dans le système Cu-O-F, il est possible de calculer le ratio  $p(HF)^2/p(H_2O)$  à partir des pressions partielles d'oxygène (O<sub>2</sub>) et de (F<sub>2</sub>) (Figure 5.5) et de la constante d'équilibre donnée par l'Équation 7.2. À 960°C, la valeur de cette constante d'équilibre est de  $1.12 \cdot 10^{16}$  ce qui signifie que la Réaction 7.1 est fortement favorisée vers la droite et que la décomposition de l'eau en présence de fluor est importante.

$$K = \frac{p(HF)^2 \cdot p(O_2)^{1/2}}{p(H_2O) \cdot p(F_2)} \quad (7.2)$$

La Figure 7.3 présente le ratio  $p(HF)^2/p(H_2O)$  calculé à 960°C le long du joint réciproque entre le CuF<sub>2</sub> et le Cu<sub>2</sub>O. À forte teneur en CuF<sub>2</sub>, ce ratio tend vers l'infinie, étant donnée l'absence

d'oxygène dans le système. Il atteint rapidement un plateau à environ 20% molaire de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $p(\text{HF})^2/p(\text{H}_2\text{O}) \approx 1100$ ). Concrètement, ce résultat signifie qu'à moins d'être présent à forte teneur dans le système, le  $\text{CuF}_2$  a une influence négligeable sur l'équilibre de la Réaction 7.1. Ce calcul permet de prédire que la présence de cuivre dans une anode inerte ne devrait pas faire augmenter les émissions d' $\text{HF}(\text{s})$  du procédé d'électrolyse.

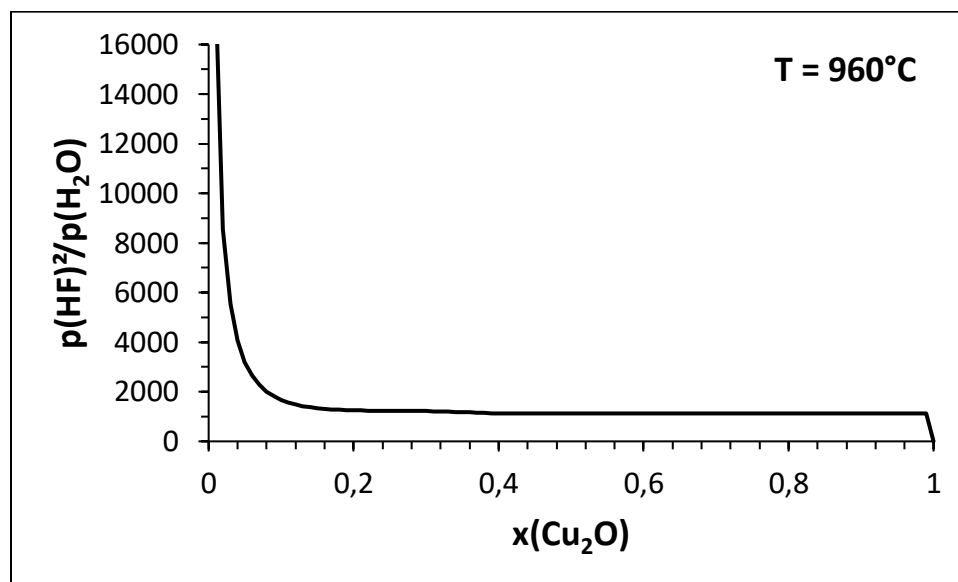


Figure 7.3 : Ratio  $p(\text{HF})^2/p(\text{H}_2\text{O})$  en fonction de la teneur molaire en  $\text{Cu}_2\text{O}$  le long du joint réciproque  $\text{CuF}_2\text{-Cu}_2\text{O}$ .

### 7.3 Considérations économiques et environnementales d'un éventuel déploiement industriel des anodes inertes

Comme évoqué en introduction, la technologie des anodes inertes, bien qu'elle permette une réduction des émissions de GES d'une aluminerie (principalement  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CF}_4$  et  $\text{C}_2\text{F}_6$ ), entraînerait réaliste ment une augmentation du travail électrique fourni à la cellule pour la réaction d'électrolyse. En contrepartie, les surtensions pourraient être réduites par rapport à la technologie des anodes de carbone précurtes. De plus, des économies d'énergies pour les étapes de production des anodes pourraient être réalisées avec la technologie des anodes inertes. Il existe des incertitudes concernant

la contribution de ces deux derniers facteurs au bilan énergétique global de la technologie des anodes inertes. Malgré cela, même dans les scénarios les plus favorables, l'implantation de ces dernières entraînerait une augmentation de la consommation énergétique du procédé si aucune modification majeure n'est apportée au design des cellules d'électrolyse.

Plusieurs approches sont proposées pour réduire la consommation énergétique des cellules opérant avec des anodes inertes, par exemple la réduction de la distance anode-cathode et l'augmentation de l'isolation thermique de la cellule. Cependant, ces approches ont des impacts opérationnels négatifs sur la cellule, c.-à-d. la disparition de la gelée de cryolithe protectrice sur la paroi de la cellule. Malgré ces efforts, il est raisonnable d'anticiper une consommation énergétique accrue pour une production d'aluminium équivalente avec la technologie des anodes inertes d'environ 2 kWh/kg Al. Cet impact doit absolument être pris en compte lors de l'analyse de la performance environnementale de la technologie [4].

Celui-ci a des répercussions sur la performance environnementale anticipée de l'innovation des anodes inertes lorsqu'une analyse de cycle de vie est effectuée pour comparer cette technologie à celle des anodes de carbone précuites. L'électricité est un produit énergétique pouvant provenir de nombreuses sources primaires. Comme la technologie de l'électrolyse à partir d'anodes inertes augmente vraisemblablement la consommation d'électricité du procédé, le gain environnemental associé à cette nouvelle technologie est directement corrélé à la performance environnementale du processus permettant de convertir la source énergétique primaire en électricité. En 2001, Kvande et Haupin [4] énonçaient que, d'un point de vue strictement environnemental, il vaudrait mieux conserver la technologie des anodes précuites et convertir la source énergétique de toutes les alumineries vers l'hydroélectricité plutôt que de déployer mondialement la technologie des anodes inertes en rétroconception. Cela est dû au fait que l'amélioration environnementale en termes de CO<sub>2</sub> équivalent associée à la transition technologique vers les anodes inertes est seulement de 5 à 20% pour les alumineries dont la source d'énergie primaire est le charbon, contre 60% lorsqu'elle est d'origine hydraulique. En d'autres termes, meilleur est le bilan environnemental actuel d'une aluminerie, plus le gain associé à une éventuelle transition technologique de celle-ci vers les anodes inertes est avantageux, d'un point de vue strictement environnemental.

Pour en arriver à cette conclusion, les auteurs se sont basés sur des données de 1998, lorsque l'hydroélectricité représentait 53% de l'approvisionnement en énergie primaire pour répondre aux

besoins mondiaux pour l'électrolyse de l'aluminium, contre 31% pour le charbon. Or, le contexte énergétique mondial et la montée de la Chine comme un joueur majeur de l'industrie de l'aluminium font en sorte que le portefeuille énergétique de l'industrie a beaucoup évolué depuis la publication de Kvande et Haupin [4]. En effet, la Figure 7.4 montre que la croissance de la production de l'aluminium des dernières décennies a davantage été soutenue par les énergies fossiles que par les énergies renouvelables. Ainsi, si le contexte pour l'essor de la technologie des anodes inertes était plus ou moins favorable environnementalement en 2001, la situation ne peut que s'être dégradée depuis, vu le virage orienté vers les énergies fossiles que l'industrie a pris depuis.

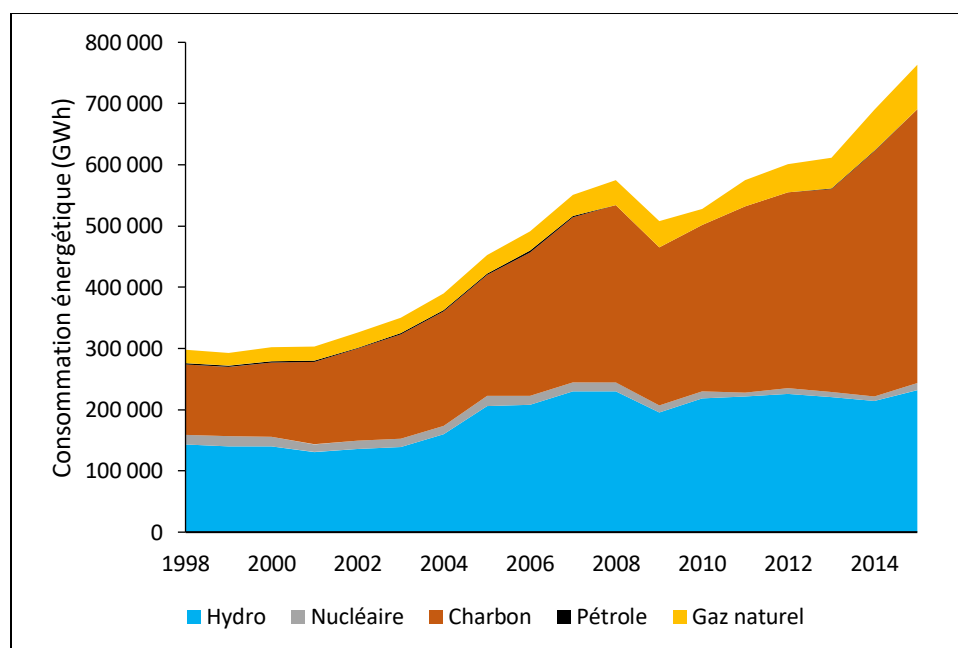


Figure 7.4 : Répartition des sources énergétiques primaires pour l'électrolyse de l'aluminium depuis 1998 selon les données de l'« *International Aluminium Institute* » [117].

Sachant que les impacts environnementaux liés à la production d'électricité peuvent être grands, en particulier quand la source est d'origine non renouvelable, le gain anticipé par la technologie des anodes inertes peut être mitigé par l'augmentation anticipée de la consommation énergétique d'une usine. Conséquemment, il faudrait que cette innovation ne soit déployée que dans les alumineries dont la source électrique est peu polluante. Or, cette situation idéale en termes

environnementaux ne risque pas de se produire, pour des raisons économiques. En effet, pour que la technologie des anodes inertes soit déployée à l'échelle industrielle, elle doit être profitable économiquement. En effet, les entreprises choisissant d'opter pour la technologie des anodes inertes s'attendent à obtenir un rendement pour cet investissement à haut risque et non une simple compensation [118]. Le bémol est le suivant : en supposant que la technologie arrive à maturité, l'incitatif économique en faveur de la transition technologique sera tel que les producteurs d'aluminium voudront la faire à l'échelle mondiale. Malheureusement, cela inclut les entreprises opérant à partir de ressources énergétiques non renouvelables, dont les gains environnementaux anticipés sont faibles. Comme la part de l'hydroélectricité dans le portefeuille énergétique est en déclin, la technologie des anodes inertes pourrait être insuffisante pour stopper la croissance des émissions de gaz à effet de serre de l'industrie de l'aluminium.

Ce contre-effet négatif du développement de cette technologie pourrait être mitigé par des réglementations à l'échelle mondiale par l'instauration d'une bourse du carbone universelle. Dans ce scénario, les alumineries qui auraient le plus fort gain environnemental après l'instauration des anodes inertes auraient un incitatif économique concurrentiel par rapport à celles dont le gain environnemental serait moindre, en ayant la possibilité de vendre sur le marché mondial les permis échangeables d'émission de GES dégagés par les gains réalisés suite à l'implantation des anodes inertes. Cependant, des économistes remettent en doute l'efficacité de la mise en place de réglementations environnementales plus strictes telles qu'un marché du carbone. Selon Palmer et al. [118], ces dernières ont pour effet d'amoinrir les profits des entreprises et ainsi de rendre encore plus difficile l'essor d'innovations technologiques ayant des retombées environnementales positives. Néanmoins, dans l'éventualité où la technologie des anodes inertes arriverait tout de même à percer à l'échelle industrielle dans un contexte de marché du carbone mondial, les alumineries alimentées par l'hydroélectricité auraient un avantage concurrentiel sur celles utilisant d'autres sources d'énergie polluantes.

Un autre contre-effet négatif de l'implantation des anodes inertes est celui relié au devenir du coke pétrochimique qui ne serait alors plus consommé par l'industrie de l'aluminium. Le coke utilisé pour la fabrication d'anodes précuites est un sous-produit de l'industrie pétrolière provenant du résidu de l'unité de distillation atmosphérique des raffineries. L'utilisation actuelle du coke dans le procédé Hall-Héroult est une voie de valorisation de ce produit dont l'efficacité énergétique est de l'ordre de 80%. En supposant un remplacement complet de la technologie des anodes précuites



par des anodes inertes, ce coke serait énergétiquement valorisé par un autre processus ayant une efficacité très probablement inférieure [4].

En bref, bien que la technologie des anodes inertes soit foncièrement bénéfique pour l'environnement, elle ne constitue pas la panacée vers une industrie de l'aluminium durable. Le talon d'Achille de la technologie des anodes inertes est qu'elle permet une amélioration environnementale significative pour les alumineries qui contribuent le moins à l'impact global de l'industrie de l'aluminium, alors que l'amélioration est faible, voire négligeable, pour les alumineries les plus polluantes. De plus, d'importants contre-effets néfastes pour l'environnement pourraient résulter de la baisse de la demande pour le coke pétrochimique pour la fabrication d'anodes de carbone. En résumé, la technologie des anodes inertes, même si elle représentait une révolution pour l'industrie de l'aluminium, ne suffirait pas à l'effort minimal requis pour résoudre les enjeux climatiques et écologiques. Cette révolution technologique devrait être supportée par une réflexion en profondeur sur les choix énergétiques de l'industrie et de la société en général.

Historiquement, les alumineries se sont installées là où l'énergie est disponible et peu coûteuse. Ces motivations économiques, concordant avec la montée de la Chine comme puissance industrielle mondiale, sont responsables de l'augmentation de l'utilisation du charbon comme source d'énergie primaire pour la production d'électricité vouée à l'électrolyse de l'aluminium. Les aspects environnementaux ne font pas partie de la balance décisionnelle lors du choix de l'emplacement d'une aluminerie. Si l'avènement des anodes inertes se fait sans une analyse de cycle de vie globale et rigoureuse, le bénéfice environnemental de cette technologie pourrait bien être très décevant par rapport à ce que plusieurs auraient espéré, ne laissant au final que des bénéfices économiques. L'amélioration du bilan écologique de l'industrie de l'aluminium passe d'abord et avant tout par l'augmentation de la part des énergies renouvelables dans le portefeuille énergétique de l'industrie. Pourrions-nous imaginer que les énergies éolienne et solaire puissent se tailler une place dans les sources énergétiques de l'industrie de l'aluminium? Ce scénario ne peut être possible sans que l'industrie de l'aluminium ne soit soumise à des réglementations environnementales strictes et justes pour l'ensemble des compétiteurs internationaux.

## CHAPITRE 8 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

L'objectif de ce projet de recherche était le développement d'un modèle thermodynamique évaluant les propriétés thermodynamiques ainsi que les équilibres de phases impliquant le cuivre dans le système cryolithique pour l'électrolyse de l'aluminium. Une évaluation expérimentale des systèmes fluorés s'appliquant au cuivre, au sodium et à l'aluminium avec des teneurs en oxygène faibles a été effectuée. Des mesures ont été effectuées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et ont permis d'obtenir des données d'équilibres de phases à haute température de systèmes unaires, binaires et ternaires. Une caractérisation des phases stables à température ambiante a permis d'émettre et d'évaluer des hypothèses sur la stabilité relative des différents degrés d'oxydation du cuivre ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{3+}$ ) en fonction du système étudié.

Ce modèle a été développé dans le contexte de la recherche de matériaux d'anodes inertes, à base de cuivre ou contenant du cuivre, pour l'électrolyse de l'aluminium. La présence de cuivre dissous dans les bains électrolytiques sodiques peut toutefois provenir d'un apport indépendant des anodes inertes selon les matériaux et les processus préconisés à l'échelle industrielle pour l'électrolyse de l'aluminium, auquel cas le modèle thermodynamique développé dans le présent mémoire s'applique.

Les cations  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$  ont été ajoutés à la solution liquide modélisant le bain cryolithique. Le manque ou la dispersion des données thermodynamiques et d'équilibres de phases pour les espèces de cuivre fluorées ( $\text{CuF}$  et  $\text{CuF}_2$ ) dans les systèmes cryolithiques ont motivé l'élaboration d'un protocole expérimental visant à étudier le  $\text{CuF}_2$  dans différents systèmes à des températures élevées, c.-à-d. jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ . Pour y parvenir, un creuset sur mesure a été développé afin de mesurer les transitions de phases par DSC en système fermé, en combinant une conception existante pour la coque du creuset avec de nouveaux creusets internes. Le Cu et le Pt ont été choisis comme matériaux de creusets internes. Le Cu favorise la réaction de dismutation ( $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^0 \rightarrow 2\text{Cu}^+$ ) tandis que le Pt permet d'étudier les différents systèmes en conditions neutres. Les creusets et la démarche expérimentale développée dans la présente recherche représentent une contribution importante du présent mémoire, puisqu'à l'avenir, ils faciliteront l'étude qualitative des transitions de phases par DSC d'espèces réactives semblables au  $\text{CuF}_2$  avec une approche précise et sécuritaire pour l'intégrité de l'appareil de mesure.

L'échantillon de  $\text{CuF}_2$  était contaminé en  $\text{CuO}$  ( $5 \pm 2\%$  massique). Il a été étudié en creuset de  $\text{Cu}$ , ce qui favorise l'avancement de la réaction de dismutation, formant une solution composée de  $\text{CuF}_2$  et de  $\text{CuF}$  jusqu'à saturation du  $\text{Cu}$ . Au refroidissement, du cuivre a précipité dans la solution d'oxyfluorures fondus, en raison de l'instabilité du  $\text{CuF}$  en phase solide à basse température. Dans un creuset interne de  $\text{Pt}$ , aucun  $\text{Cu}$  n'a été observé dans le résidu, ce qui indique que le  $\text{CuF}$  n'est pas stable dans la solution liquide. Les analyses DRX ont révélé que le  $\text{CuO}$  est réduit en  $\text{Cu}_2\text{O}$ , autant dans un creuset interne de  $\text{Cu}$  que de  $\text{Pt}$ , par des mécanismes réactionnels différents. Ces impuretés ont un impact non négligeable sur les thermogrammes obtenus et ce dernier a été pris en compte dans l'optimisation du système  $\text{Cu-O-F}$ .

Le système binaire  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  a été étudié à une composition molaire de  $\text{CuF}_2$  de 65%. La nature du creuset interne ( $\text{Cu}$  ou  $\text{Pt}$ ), n'a pas d'impact significatif sur les résultats des mesures de DSC. Le sodium dans le système semble donc stabiliser fortement le  $\text{Cu}^{2+}$ , même en présence d'un agent réducteur ( $\text{Cu}$ ). Les arrêts thermiques mesurés à cette composition ne sont pas en accord avec ceux mesurés par Kozak et al. [48]. Les données générées dans la présente recherche ont été favorisées dans l'optimisation du modèle thermodynamique plutôt que celles de Kozak et al. Basé sur la présente étude expérimentale, l'hypothèse d'une décomposition péritectoïde du composé intermédiaire  $\text{NaCu}_3\text{F}_7(\text{s})$  à  $555^\circ\text{C}$  a été avancée pour optimiser le modèle plutôt qu'une décomposition péritectique à  $620^\circ\text{C}$ , rapportée par Kozak et al. De manière similaire, la température de décomposition péritectique du  $\text{Na}_2\text{CuF}_4(\text{s})$  est évaluée à  $604^\circ\text{C}$  plutôt que  $655^\circ\text{C}$  afin de mieux reproduire les transitions de phases mesurées dans le système ternaire ( $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$ ). L'analyse DRX des résidus a révélé que le  $\text{CuO}$  initialement présent dans l'échantillon était réduit sous la forme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dans le cas du résidu récupéré du creuset interne de  $\text{Cu}$ , tandis qu'il demeure sous sa forme oxydée dans celui de  $\text{Pt}$ . Des pics non indexés ont également été observés sur les diffractogrammes des deux résidus. L'hypothèse de l'hydrolyse et/ou de l'hydratation du  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  a été émise pour expliquer la présence de ces pics.

Deux compositions ont été évaluées pour le système ternaire  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$  à un ratio cryolithique molaire ( $\text{NaF/AlF}_3$ ) constant de 6.6, soit des compositions molaires de  $\text{CuF}_2$  de 10 et 25% (cette dernière composition a été étudiée en creuset interne de  $\text{Pt}$  uniquement). La température de la transformation allotropique de la cryolithe a été observée à des températures plus basses (d'environ  $25^\circ\text{C}$ ) en présence de  $\text{CuF}_2$  dans le système. Pour expliquer cette observation, l'hypothèse d'une solubilisation partielle du  $\text{Cu}^{3+}$  dans la cryolithe de haute température est émise. Le modèle

thermodynamique du système  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  est réoptimisé de manière à reproduire les arrêts thermiques mesurés expérimentalement dans le système ternaire. Pour cela le sous-système binaire  $\text{CuF}_2\text{-AlF}_3$  est estimé à partir du système  $\text{FeF}_2\text{-AlF}_3$  évalué par Renaud et une interpolation géométrique de type Kohler est préconisée dans le système ternaire  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$ . Aucun paramètre d'interaction ternaire n'a été introduit pour le liquide. Les résultats des analyses de DRX démontrent que les trois espèces solides en équilibre dans les résidus des échantillons contenant 10% molaire de  $\text{CuF}_2$  sont le NaF, le  $\text{Na}_2\text{CuF}_4$  et la cryolithe ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ). Par contre, les analyses de DRX ne se sont pas révélées concluantes dans le cas de l'échantillon contenant 25% de  $\text{CuF}_2$  pour identifier les trois phases solides à l'équilibre. L'hypothèse d'un équilibre entre le  $\text{Na}_2\text{CuF}_4$ , la cryolithe ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) et le  $\text{NaCuF}_3$  permet d'obtenir une représentation satisfaisante des équilibres de phases mesurés.

La diagonale stable  $\text{Cu}_2\text{O-NaF}$  du système ternaire réciproque  $\text{CuF-Cu}_2\text{O-Na}_2\text{O-NaF}$  a été étudiée expérimentalement dans la région diluée en  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Les résultats obtenus pour un échantillon comprenant 4% molaire de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ont permis de valider le modèle thermodynamique dans lequel les sous-systèmes binaires  $\text{CuF-Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuF-NaF}$  ont été estimés par les sous-systèmes semblables  $\text{LiF-Li}_2\text{O}$  et  $\text{LiF-NaF}$ , respectivement.

En plus des données expérimentales obtenues dans la présente recherche, des données thermodynamiques et d'équilibres de phases recueillies dans la littérature ont été analysées de manière critique. Les données les plus pertinentes ont été favorisées pour le développement du modèle thermodynamique de la solution liquide (utilisation du Modèle Quasichimique Modifié dans l'Approximation des Quadruplets). Les systèmes binaires  $\text{Cu-F}$ ,  $\text{Cu-O}$ ,  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  et  $\text{Na}_2\text{O-Cu}_2\text{O}$  ont ainsi été optimisés. Les systèmes  $\text{Cu-CuF}$ ,  $\text{CuF-Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuF-NaF}$  et  $\text{CuF}_2\text{-AlF}_3$  ont été approximés par des systèmes chimiquement semblables ( $\text{Li-LiF}$ ,  $\text{LiF-Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiF-NaF}$  et  $\text{FeF}_2\text{-AlF}_3$ ) parce que les données disponibles étaient insuffisantes. Les systèmes réciproques  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+} // \text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Va}^-$  et  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Na}^+ // \text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  ont également été optimisés, malgré la rareté des données expérimentales pour plusieurs sous-systèmes.

Le travail poursuivi dans ce mémoire s'inscrit dans un objectif plus large de modéliser les équilibres de phases impliqués dans le procédé d'électrolyse de l'aluminium à partir d'anodes inertes. Pour atteindre cet objectif global, les interactions entre les espèces du cuivre et du fer dans

la solution liquide et la solubilité du  $\text{Cu}^+$  et du  $\text{Cu}^{2+}$  dans certaines solutions solides devront être évaluées. De plus, le nickel devra être ajouté au modèle.

À la lumière du présent travail, voici quelques recommandations et des suggestions de nouvelles voies de recherche possibles :

- Étudier expérimentalement l'hypothèse de l'hydratation et/ou de l'hydrolyse du  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  par une analyse cristallographique complète;
- Étudier la possibilité d'une transition solide-solide pour le  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  en effectuant des analyses de DRX à haute température;
- Étudier des voies de synthèse du  $\text{Na}_2\text{CuAlF}_7$  et évaluer le potentiel d'une solution solide de type « weberite » entre le  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$  et le  $\text{NaCuAlF}_7$ ;
- Tester davantage de compositions pour les systèmes binaires et ternaires étudiés, surtout pour le système  $\text{CuF}_2$ - $\text{NaF}$ - $\text{AlF}_3$  de façon à évaluer la présence possible de composés ternaires et/ou la pertinence d'inclure des paramètres d'interaction ternaires;
- Poursuivre le développement du modèle thermodynamique en considérant des systèmes chimiques avec différentes teneurs en alumine dissoute, notamment en intégrant les résultats expérimentaux de Lorentsen [11];
- Tester la possibilité de solubilisation du  $\text{Cu}^+$  ou du  $\text{Cu}^{3+}$  dans la cryolite solide à l'aide de DRX à haute température;
- Étudier la solution solide « rutile » expérimentalement afin d'améliorer l'évaluation thermodynamique du  $\text{CuF}_2$  dans cette solution;
- Évaluer les interactions entre le cuivre et le fer dans le bain cryolithique par des mesures de DSC sur des systèmes oxyfluorés.

Finalement, il a été évoqué dans ce mémoire que la technologie des anodes inertes, si elle était déployée à l'échelle mondiale, pourrait avoir des répercussions environnementales globalement négatives en termes d'émission de gaz à effet de serre. Cela est principalement dû au fait qu'une telle technologie implique réalistement une augmentation de la demande énergétique de l'industrie pour l'électrolyse de l'aluminium, dont la source est majoritairement les combustibles fossiles actuellement. Également, la valorisation à haute efficacité du coke pétrochimique pour en faire des

anodes de carbone serait abandonnée et remplacée par des procédés de valorisation de moindre efficacité. Dans un tel contexte, il est légitime de poser la question suivante : devrait-on poursuivre les efforts de recherche et de développement de la technologie des anodes inertes pour l'électrolyse de l'aluminium, en ayant conscience des contre-effets probables sur l'environnement qu'impliquerait l'essor de cette technologie? Sachant que l'industrie de l'aluminium est actuellement limitée dans son potentiel de réduction des gaz à effet de serre, en grande partie en raison de la consommation d'anodes de carbone, et que la technologie des anodes inertes a le potentiel de faire diminuer les émissions de gaz à effet de serre de ce processus en particulier lorsque la source d'énergie est propre (hydroélectricité, nucléaire, et autres énergies renouvelables), cette dernière possède assurément un potentiel de retombées environnementales positives. Cependant, dans l'éventualité d'une transition mondiale de l'industrie de l'aluminium vers ce type d'anodes, cette transition devra se faire en parallèle des changements majeurs de l'industrie énergétique mondiale pour espérer des bénéfices à long terme pour la société. Cela passe par des centrales électriques propres et l'utilisation de sources d'énergie alternative au pétrole dans tous les secteurs de l'économie, afin de limiter la quantité de résidu de coke. En bref, les retombées environnementales de l'essor industriel pressenti de la technologie des anodes inertes seront directement corrélées aux choix énergétiques de la société, dans toutes les sphères de son économie.

## LISTE DE RÉFÉRENCES

- [1] S. Helle, "Développement de matériaux d'anodes inertes pour la production d'aluminium," Thèse de doctorat, Sciences de l'énergie et des matériaux, Université de Québec INRS, 2014.
- [2] E. Olsen, "Nickel Ferrite and Tin Oxide as Anode Materials for Aluminium Electrolysis," Ph.D, University of Trondheim, Norway, 1995.
- [3] V. Chapman, "Nickel-iron-based metallic inert anodes for aluminium electrolysis," Ph.D., Chemical Sciences & Engineering, University of New South Wales, 2012.
- [4] H. Kvande and W. Haupin, "Inert anodes for Al smelters: Energy balances and environmental impact," *JOM Journal of the Minerals Metals and Materials Society*, vol. 53, pp. 29-33, 2001.
- [5] "The Science of Climate Change: Summary for Policymakers and Technical Summary of the Working Group I Report," United Nations 1995.
- [6] L. Edwards, N. Backhouse, H. Darmstadt, and M. J. Dion, "Evolution of Anode Grade Coke Quality," in *Light Metals*, 2012, pp. 1207-1212.
- [7] D. R. Sadoway, "Inert anodes for the Hall-Héroult cell: The ultimate materials challenge," *JOM Journal of the Minerals Metals and Materials Society*, vol. 53, pp. 34-35, 2001.
- [8] S. P. Ray and R. A. Rapp, "Composition suitable for use as inert electrode having good electrical conductivity and mechanical properties," ed: Google Patents, 1984.
- [9] B. Welch, "Aluminum production paths in the new millennium," *JOM Journal of the Minerals Metals and Materials Society*, vol. 51, pp. 24-28, 1999.
- [10] United States Department of Energy, "ITP Aluminum: Inert Anodes Roadmap," 1998.
- [11] O.-A. Lorentsen, "Behaviour of nickel, iron and copper by application of inert anodes in aluminium production," Ph.D, Department of Materials Technology and Electrochemistry, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2000.
- [12] L. Cassayre, P. Chamelot, L. Arurault, L. Massot, P. Palau, and P. Taxil, "Electrochemical oxidation of binary copper–nickel alloys in cryolite melts," *Corrosion Science*, vol. 49, pp. 3610-3625, 2007.
- [13] J. N. Hryn and M. J. Pellin, "A dynamic inert metal anode," in *Light Metals*, 1999, pp. 377-381.
- [14] C. W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, *et al.*, "FactSage thermochemical software and databases - recent developments," *Calphad - Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, vol. 33, pp. 295-311, 2009.
- [15] C. W. Bale, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, *et al.*, "FactSage thermochemical software and databases," *Calphad*, vol. 26, pp. 189-228, 2002.
- [16] C. W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, A. E. Gheribi, *et al.*, "FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016," *Calphad*, vol. 54, pp. 35-53, 2016.

- [17] L. Kaufman and H. Bernstein, *Computer calculation of phase diagrams with special reference to refractory metals*. New York: Academic press, 1970.
- [18] P. Chartrand and A. D. Pelton, "A predictive thermodynamic model for the Al-NaF-AlF<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system," in *Light Metals-Warrendale-Proceedings*, 2002, pp. 245-252.
- [19] É. Renaud, "Modélisation des équilibres thermodynamiques impliquant le fer dans la cryolithe lors de l'électrolyse de l'aluminium à l'aide d'anodes inertes," Master's Thesis, Génie Chimique, École Polytechnique de Montréal, Montréal, 2009.
- [20] A. D. Pelton, S. A. Degterov, G. Eriksson, C. Robelin, and Y. Dessureault, "The modified quasichemical model I—Binary solutions," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 31, pp. 651-659, 2000.
- [21] A. D. Pelton and P. Chartrand, "The modified quasi-chemical model: Part II. Multicomponent solutions," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 32, pp. 1355-1360, 2001.
- [22] P. Chartrand and A. D. Pelton, "The modified quasi-chemical model: Part III. Two sublattices," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 32, pp. 1397-1407, 2001.
- [23] R. H. Fowler and E. A. Guggenheim, in *Statistical Thermodynamics*, ed Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press, 1939, pp. 350-366.
- [24] E. A. Guggenheim, "The Statistical Mechanics of Regular Solutions," *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 148, pp. 304-312, 1935.
- [25] A. D. Pelton, "Thermodynamics and Phase Diagrams," in *Physical Metallurgy*, D. E. Laughlin and K. Hono, Eds., ed, 2014, pp. 203-303.
- [26] A. D. Pelton, P. Chartrand, and G. Eriksson, "The modified quasi-chemical model: Part IV. Two-sublattice quadruplet approximation," *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. 32, pp. 1409-1416, 2001.
- [27] G. Lambotte and P. Chartrand, "Thermodynamic optimization of the (Na<sub>2</sub>O+SiO<sub>2</sub>+NaF+SiF<sub>4</sub>) reciprocal system using the Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 43, pp. 1678-1699, 2011.
- [28] B. Sundman, "An assessment of the Fe-O system," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 12, pp. 127-140, 1991.
- [29] T. I. Barry, A. T. Dinsdale, J. A. Gisby, B. Hallstedt, M. Hillert, B. Jansson, *et al.*, "The compound energy model for ionic solutions with applications to solid oxides," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 13, pp. 459-475, 1992.
- [30] M. Hillert, *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations*, 2nd ed. Stockholm: Cambridge University Press, 2008.
- [31] H. Von Wartenberg, "Copper fluoride," *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 241, pp. 381-394, 1939.



- [32] H. M. Haendler, L. H. Towle, E. F. Bennett, and W. L. Patterson, "The Reaction of Fluorine with Copper and Some of its Compounds. Some Properties of Copper(II) Fluoride," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 76, pp. 2178-2179, 1954.
- [33] J. S. Wang, "High Temperature Investigation of the Copper-Fluorine System," Ph.D Thesis, Marquette University, Milwaukee, 1976.
- [34] T. C. Ehlert and J. S. Wang, "Thermochemistry of the copper fluorides," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 81, pp. 2069-2073, 1977.
- [35] F. Ebert and H. Woitinek, "Kristallstrukturen von Fluoriden. II. HgF, HgF<sub>2</sub>, CuF und CuF<sub>2</sub>," *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 210, pp. 269-272, 1933.
- [36] C. Billy and H. M. Haendler, "The Crystal Structure of Copper(II) Fluoride," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 79, pp. 1049-1051, 1957.
- [37] J. C. Taylor and P. W. Wilson, "The structures of fluorides VI. Precise structural parameters in copper difluoride by neutron diffraction," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 34, pp. 257-259, 1974.
- [38] P. Fischer, W. Hälg, D. Schwarzenbach, and H. Gamsjäger, "Magnetic and crystal structure of copper(II) fluoride," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 35, pp. 1683-1689, 1974.
- [39] M. C. Poulenc, "Contribution à l'étude des fluorures anhydres et cristallisés," *Annales de Chimie et de Physique*, vol. 7, pp. 5-77, 1894.
- [40] K. Jellinek and A. Rudat, "The fluorine tension of metal fluorides and the chemical constants for fluorine and hydrogen fluoride," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 175, pp. 281-320, 1928.
- [41] M. W. Chase Jr. and National Institute of Standards Technology, *NIST-JANAF thermochemical tables, Monograph N°9, Parts I and II*, 4th ed. Woodbury, N.Y., USA: American Chemical Society ; American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology, 1998.
- [42] A. Kurtenacker, W. Finger, and F. Hey, "Zur Kenntnis der Fluoride zweiwertiger Metalle I. Die normalen und sauren Fluoride," *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 211, pp. 83-97, 1933.
- [43] L. Domange and H. Le Chatelier, "Action de la vapeur d'eau sur le fluorure cuivrique," *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences*, vol. 200, pp. 239-241, 1935.
- [44] G. G. Koerber and T. D. Vries, "Electrode Potentials in Liquid Hydrogen Fluoride," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 74, pp. 5008-5011, 1952.
- [45] J. W. Stout and S. A. Reed, "The Crystal Structure of MnF<sub>2</sub>, FeF<sub>2</sub>, CoF<sub>2</sub>, NiF<sub>2</sub> and ZnF<sub>2</sub>," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 76, pp. 5279-5281, 1954.
- [46] T. C. Waddington, "The lattice energies and thermodynamic properties of the hypothetical compounds AuF and CuF," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 55, p. 1531, 1959.
- [47] P. Ramamurthy and E. A. Secco, "Studies on metal hydroxy compounds. VIII. Heats of decomposition of twelve copper halide derivatives," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 47, pp. 2303-2304, 1969.

- [48] A. Kozak, M. Samouël, J. Renaudin, and J. Ferey, "Fluorures complexes de cuivre (II) VIII. Le système ternaire NaF-BaF<sub>2</sub>-CuF<sub>2</sub>," *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, vol. 25, p. 15, 1988.
- [49] M. Samouël, "Équilibres de cristallisation dans onze systèmes de deux fluorures simples. Synthèses dans l'état solide et identifications cristallographiques des fluorures doubles rencontrés," *Revue de Chimie minérale*, vol. 8, p. 537, 1971.
- [50] M. Samouël and G. Champetier, "Le système fluorure de baryum-fluorure du cuivre," in *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, Paris, 1970, pp. 1805-1807.
- [51] W. H. Skelton and J. W. Patterson, "Free energy determinations by solid galvanic cell measurements for selected metal, metal-fluoride reactions," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 31, pp. 47-60, 1973.
- [52] V. S. Pervov, V. Y. Leonidov, L. I. Klyuev, and A. G. Muravina, "Determination of the enthalpy of formation of copper difluoride by fluorine calorimetry," *Doklady Akademii Nauk SSSR*, vol. 214, pp. 1088-1090, 1974.
- [53] T. C. Ehlert, "Differential scanning calorimeter studies of the heat capacities of copper difluoride and gold," *Thermochimica Acta*, vol. 21, pp. 111-115, 1977.
- [54] W. O. J. Boo and J. W. Stout, "Heat capacity and entropy of CuF<sub>2</sub> and CrF<sub>2</sub> from 10 to 300°K. Anomalies associated with magnetic ordering and evaluation of magnetic contributions to the heat capacity," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 71, p. 9, 1979.
- [55] B. Hallstedt, D. Risold, and L. J. Gauckler, "Thermodynamic assessment of the copper-oxygen system," *Journal of Phase Equilibrium*, vol. 15, pp. 483-499, 1994.
- [56] D. Shishin, "Development of a thermodynamic database for copper smelting and converting," Ph.D., Génie Chimique, École Polytechnique de Montreal, Montréal, 2013.
- [57] D. Shishin and S. A. Decterov, "Critical assessment and thermodynamic modeling of the Cu-O and Cu-O-S systems," *Calphad*, vol. 38, pp. 59-70, 2012.
- [58] J. Renaudin, G. Ferey, A. de Kozak, and M. Samouël, "The magnetic structure of the ferrimagnet NaCu<sub>3</sub>F<sub>7</sub>," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 87, pp. 57-62, 1990.
- [59] J. Renaudin, M. Leblanc, G. Ferey, A. de Kozak, and M. Samouël, "Complex copper(II) fluorides," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 73, pp. 603-609, 1988.
- [60] O. Yakubovich, V. Urusov, W. Massa, G. Frenzen, and D. Babel, "Structure of Na<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>F<sub>7</sub> and structural relations in the family of weberites Na<sub>2</sub>M<sup>II</sup>M<sup>III</sup>F<sub>7</sub>," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 619, pp. 1909-1919, 1993.
- [61] O. V. Yakubovich, V. S. Urusov, G. Frenzen, W. Massa, and D. Babel, "The crystal structure of sodium copper iron fluoride (Na<sub>2</sub>CuFeF<sub>7</sub>), a new variant in the weberite family," *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, vol. 27, pp. 67-75, 1990.
- [62] P. Dahlke, B. Peschel, and D. Babel, "Über röntgenographische Einkristalluntersuchungen an Na<sub>2</sub>FeAlF<sub>7</sub>, Na<sub>2</sub>M<sup>II</sup>GaF<sub>7</sub> (M<sup>II</sup>=Ni, Zn) und Na<sub>2</sub>ZnFeF<sub>7</sub> und die Strukturchemie der Weberite," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 624, pp. 1003-1010, 1998.

- [63] G. Giuseppetti and C. Tadini, "Re-examination of the crystal structure of weberite," *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, vol. 25, pp. 57-62, 1978.
- [64] S. Kummer, W. Massa, and D. Babel, "Zur Struktur der Kupfer-Weberite  $\text{Na}_2\text{CuCrF}_7$  und  $\text{Na}_2\text{CuFeF}_7$  / Concerning the Structures of the Copper Weberites  $\text{Na}_2\text{CuCrF}_7$  and  $\text{Na}_2\text{CuFeF}_7$ ," *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 43, 1988.
- [65] V. Kaiser, M. Otto, F. Binder, and D. Babel, "Jahn-Teller-Effekt und Kristallstruktur-Verzerrung bei den Kupfer-Fluorperowskiten  $\text{NaCuF}_3$  und  $\text{RbCuF}_3$ ," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 585, pp. 93-104, 1990.
- [66] D. Babel and M. Otto, "Die Jahn-Teller-Verzerrung in den Kristallstrukturen der Dinatrium-Tetrafluorometallate  $\text{Na}_2\text{CuF}_4$  und  $\text{Na}_2\text{CrF}_4$  / The Jahn-Teller Distortion in the Crystal Structures of the Disodium-Tetrafluorometallates  $\text{Na}_2\text{CuF}_4$  and  $\text{Na}_2\text{CrF}_4$ ," *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 44, 1989.
- [67] G. Mitra, "A new series of salts of hexafluoroaluminate," *Journal of the Indian Chemical Society*, vol. 33, pp. 732-734, 1956.
- [68] J. Grannec, J. Portier, M. Pouchard, and P. Hagenmuller, "Proprietes magnetiques des hexafluorures  $\text{Na}_3\text{MeF}_6$  (Me = Co, Ni, Cu)," *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 28, pp. 119-122, 1976.
- [69] J. Grannec, A. Tressaud, and P. Hagenmuller, "Some physical properties of d-transition metal fluorides in unusual oxidation states," *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 25, pp. 83-90, 1984.
- [70] R. Hoppe and G. Wingefeld, "Zur Kenntnis der Hexafluorocuprate(III)," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 519, pp. 195-203, 1984.
- [71] J. Dance, J. Grannec, and A. Tressaud, "ESR study of nickel (+ III) and copper (+ III) in fluorides with cryolite or elpasolite-type structure," *European journal of solid state and inorganic chemistry*, vol. 25, pp. 621-629, 1988.
- [72] D. Shishin, T. Hidayat, E. Jak, and S. A. Decterov, "Critical assessment and thermodynamic modeling of the Cu-Fe-O system," *Calphad*, vol. 41, pp. 160-179, 2013.
- [73] S. A. Decterov, A. D. Pelton, E. Jak, and P. C. Hayes, "Experimental study of phase equilibria and thermodynamic optimization of the Fe-Zn-O system," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 32, pp. 643-657, 2001.
- [74] I.-H. Jung, S. A. Decterov, and A. D. Pelton, "Critical thermodynamic evaluation and optimization of the Fe-Mg-O system," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 65, pp. 1683-1695, 2004.
- [75] I.-H. Jung, S. A. Decterov, and A. D. Pelton, "Critical thermodynamic evaluation and optimization of the  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ , and  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  Systems," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 25, pp. 329-345, 2004.
- [76] V. Prostavkova, "Development of a thermodynamic database for nickel containing oxide systems for simulation of nickel extraction from laterite ores," Ph.D, Département de Génie chimique, École Polytechnique de Montréal, 2013.

- [77] W. J. Boettinger, U. R. Kattner, K. W. Moon, and J. Perepezko, "DTA and Heat-Flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing," in *NIST Recommended Practice Guide*, ed: Elsevier, Kidlington, 2006.
- [78] E. B. Ferreira, M. L. Lima, and E. D. Zanotto, "DSC Method for Determining the Liquidus Temperature of Glass-Forming Systems," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, pp. 3757-3763, 2010.
- [79] A. S. Pedersen, N. Pryds, S. Linderöth, P. H. Larsen, and J. Kjøller, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 64, pp. 887-894, 2001.
- [80] W. H. Bragg and W. L. Bragg, "The Reflection of X-rays by Crystals," *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 88, pp. 428-438, 1913.
- [81] Fédération internationale des géomètres, "Dictionnaire multilingue de la Fédération internationale des géomètres," ed. Amsterdam, 1963.
- [82] J. H. Moore and N. D. Spencer, "Diffraction: X-ray, Neutron and Electron," in *Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry* vol. 2, Institute of Physics, Ed., ed, 2001.
- [83] J. R. Connolly, "Introduction Quantitative X-Ray Diffraction Methods," The University of New Mexico: Department of Earth & Planetary Sciences, Albuquerque 2012.
- [84] D. Peters and R. Miethchen, "Symptoms and treatment of hydrogen fluoride injuries," *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 79, pp. 161-165, 1996.
- [85] O. Beneš, R. J. M. Konings, S. Wurzer, M. Sierig, and A. Dockendorf, "A DSC study of the  $\text{NaNO}_3$ – $\text{KNO}_3$  system using an innovative encapsulation technique," *Thermochimica Acta*, vol. 509, pp. 62-66, 2010.
- [86] C. Honvault, V. Peres, L. Cassayre, P. Chamelot, P. Palau, S. Bouvet, *et al.*, "Oxidation kinetics of a Ni–Cu based cermet at high temperature," *Corrosion Science*, vol. 68, pp. 154-161, 2013.
- [87] F. Rioult, M. Pijolat, F. Valdivieso, and M.-A. Prin-Lamaze, "High-Temperature Oxidation of a Cu-Ni Based Cermet: Kinetic and Microstructural Study," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, pp. 996-1005, 2006.
- [88] E. G. King, A. D. Mah, and L. B. Pankratz, *Thermodynamic Properties of Copper and its Inorganic Compounds*. Albany, Oregon: The International Copper Research Association, 1973.
- [89] I. Barin, O. Knacke, and O. Kubaschewski, in *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, ed. Berlin: Springer-Verlag, 1977.
- [90] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Crystallographica*, vol. 32, pp. 751-767, 1976.
- [91] Scientific Group Thermodata Europe (SGTE) Database, "Intermetallic compounds," *FactSage Software*, 2014.

- [92] C. Robelin, P. Chartrand, and A. D. Pelton, "Thermodynamic evaluation and optimization of the ( $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3+\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{K}_2\text{SO}_4$ ) system," *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 83, pp. 12-26, 2015.
- [93] A. S. Dworkin, H. R. Bronstein, and M. A. Bredig, "Miscibility of Metals with Salts. VI. Lithium-Lithium Halide Systems," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 66, pp. 572-573, 1962.
- [94] J. Niemela and P. Taskinen, "Activities and phase equilibria in copper-sulfur melts by EMF techniques," *Scand. J. Metall.*, vol. 13, pp. 382-390, 1984.
- [95] P. Taskinen, "Liquidus Equilibria and Solution Thermodynamics in Copper-Rich Copper-Nickel-Oxygen Alloys," *Acta Polytechnica Scandinavica, Chemical Technology and Metallurgy Series*, vol. 145, 1981.
- [96] Y. Kayahara, K. Ono, T. Oishi, and J. Moriyama, "Thermodynamic Study of the Liquid Cu-O System," *Transactions of the Japan Institute of Metals*, vol. 22, pp. 493-500, 1981.
- [97] U. Kuxmann and K. Kurre, "The Miscibility Gap in the System Copper-Oxygen and the Influence on it by the Oxides  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and  $\text{ZrO}_2$ ," *Erzmetall*, vol. 21, pp. 199-209, 1968.
- [98] J. Osterwald, "On the Phase Diagram of the System Copper-Oxygen in the Temperature Range of Liquid Phases," *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 59, pp. 573-576, 1968.
- [99] H. Ricket and H. Wagner, "Electrochemical Measurement of the Oxygen Activity in Liquid Copper," *Electrochimica Acta*, vol. 11, pp. 83-91, 1966.
- [100] H. Ricket, H. Wagner, and R. Steiner, "Electrochemical Measurement of the Oxygen Activity and Diffusion in Metals with Zirconium Dioxide as Solid Electrolyte," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 38, pp. 618-622, 1966.
- [101] E. Heyn, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 39, pp. 1-23, 1904.
- [102] N. Kemori, I. Katayama, and Z. Kozuka, "Thermodynamic study of oxygen in liquid copper," *Transactions of the Japan Institute of Metals*, vol. 21, pp. 275-284, 1980.
- [103] S. H. Sadat-Darbandi, "Determination of Equilibrium and Transport Properties of the Liquid Phases of the System Copper-Oxygen," Ph.D Thesis, Engineering, Technische Universität Berlin, Berlin, 1977.
- [104] J. Gerlach, J. Osterwald, and W. Stichel, "Coulometric Determination of the Miscibility Gap between Liquid Copper and Copper(I) Oxide," *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 59, pp. 576-579, 1968.
- [105] H. S. Roberts and F. H. Smyth, "The System Copper: Cupric Oxide: Oxygen," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 43, pp. 1061-1079, 1921.
- [106] A. V. Kosenko and G. A. Emel'chenko, "Equilibrium phase relationships in the system Cu-O under high oxygen pressure," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 22, pp. 12-19, 2001.
- [107] F. Deschênes-Allard, "Modélisation thermodynamique des équilibres de phases impliquant le cuivre dans le développement d'anodes inertes pour l'électrolyse de l'aluminium," Master's Thesis, Génie Chimique, École Polytechnique de Montréal, Montréal, 2017.

- [108] G. Giester and E. Libowitzky, "Crystal structures and Raman spectra of  $\text{Cu}(\text{OH})\text{F}$  and  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{F}_4$ ," *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 218, 2003.
- [109] C. M. Wheeler Jr and H. M. Haendler, "The Thermal Decomposition of Copper (II) Fluoride Dihydrate," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 76, pp. 263-264, 1954.
- [110] E. Hayek, P. Inama, and B. Schatz, "Hydroxydfluoride von Kupfer und Cadmium," *Monatshefte für Chemie*, vol. 94, pp. 799-806, 1963.
- [111] I. Nuta, "Étude par RMN à Haute Température de liquides fluorés dans le système cryolithe/aluminium," Ph.D., Science des Matériaux, Université d'Orléans, Orléans, 2005.
- [112] M. Bruno, O. Herstad, and J. L. Holm, "Calorimetric Investigations of Some Phases in the System Sodium Fluoride - Aluminium Fluoride," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 56, pp. 51-57, 1999.
- [113] G. Garton and B. M. Wanklyn, "Reinvestigation of the System  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ - $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ ," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 50, pp. 395-399, 1967.
- [114] P. Chartrand and A. Pelton, "On the choice of "Geometric" thermodynamic models," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 21, pp. 141-147, 2000.
- [115] P. Coursol, A. D. Pelton, and M. Zamalloa, "Phase equilibria and thermodynamic properties of the  $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{Na}_2\text{O}$  system in equilibrium with copper," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 34, pp. 631-638, 2003.
- [116] R. Restori and D. Schwarzenbach, "Charge density in cuprite,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ," *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, vol. 42, pp. 201-208, 1986.
- [117] The International Aluminium Institute, "Primary Aluminium Smelting Power Consumption," ed, 2016.
- [118] K. Palmer, W. E. Oates, and P. R. Portney, "Tightening Environmental Standards: The Benefit-Cost or the No-Cost Paradigm?," *The Journal of Economic Perspectives*, vol. 9, pp. 119-132, 1995.
- [119] S. Stolen, T. Grande, and N. L. Allan, "Heat Capacity and Entropy," in *Chemical Thermodynamics of Materials: Macroscopic and Microscopic Aspects*, J. W. Sons, Ed., ed England, 2004, pp. 229-266.
- [120] K. Knox, "Magnetic materials," USA Patent, 1960.

## ANNEXE A – CARACTÉRISATION DE L'HYGROSCOPIE DU $\text{CuF}_2$

Pour caractériser la réactivité à l'humidité du réactif de  $\text{CuF}_2$  anhydre (CAS :7789-19-7), un pilulier a été rempli avec un demi-gramme du réactif, tel que reçu par le fournisseur (Alpha Aesar™ Copper(II) fluoride, anhydrous, 99.5%), puis fermé. La préparation a été effectuée en boîte à gants. Le pilulier fermé a ensuite été sorti de la boîte à gants puis placé sur une balance à l'air ambiant par une journée pluvieuse. Le pilulier a ensuite été ouvert et exposé à l'air sur une période de 21h. Une prise de masse de 3% a été mesurée.

Pour confirmer que l'augmentation de la masse du réactif exposé à l'air ambiant est bien due à l'hydratation de ce dernier, celui-ci a été analysé par DRX. Le diffractogramme obtenu est comparé à celui du réactif non exposé à l'air (analysé par DRX sous un dôme fermé) sur la Figure A-1. La comparaison des diffractogrammes permet manifestement d'identifier la formation d'une nouvelle phase dans l'échantillon analysé, soit l'hydrate de  $\text{CuF}_2$ . De plus, en comparant l'intensité relative des pics de diffraction, on constate que la phase de  $\text{CuF}_2$  anhydre demeure majoritaire, malgré l'exposition pendant 21h à l'air ambiant.

Ce test a permis de confirmer le caractère hygroscopique du  $\text{CuF}_2$ . Les résultats s'accordent avec ceux de Samouël et al. [49], concernant le caractère faiblement hygroscopique du  $\text{CuF}_2$ . Il serait cependant exagéré de décrire le  $\text{CuF}_2$  comme étant un composé « extrêmement » hygroscopique, tel que mentionné par Haendler et al. [32].

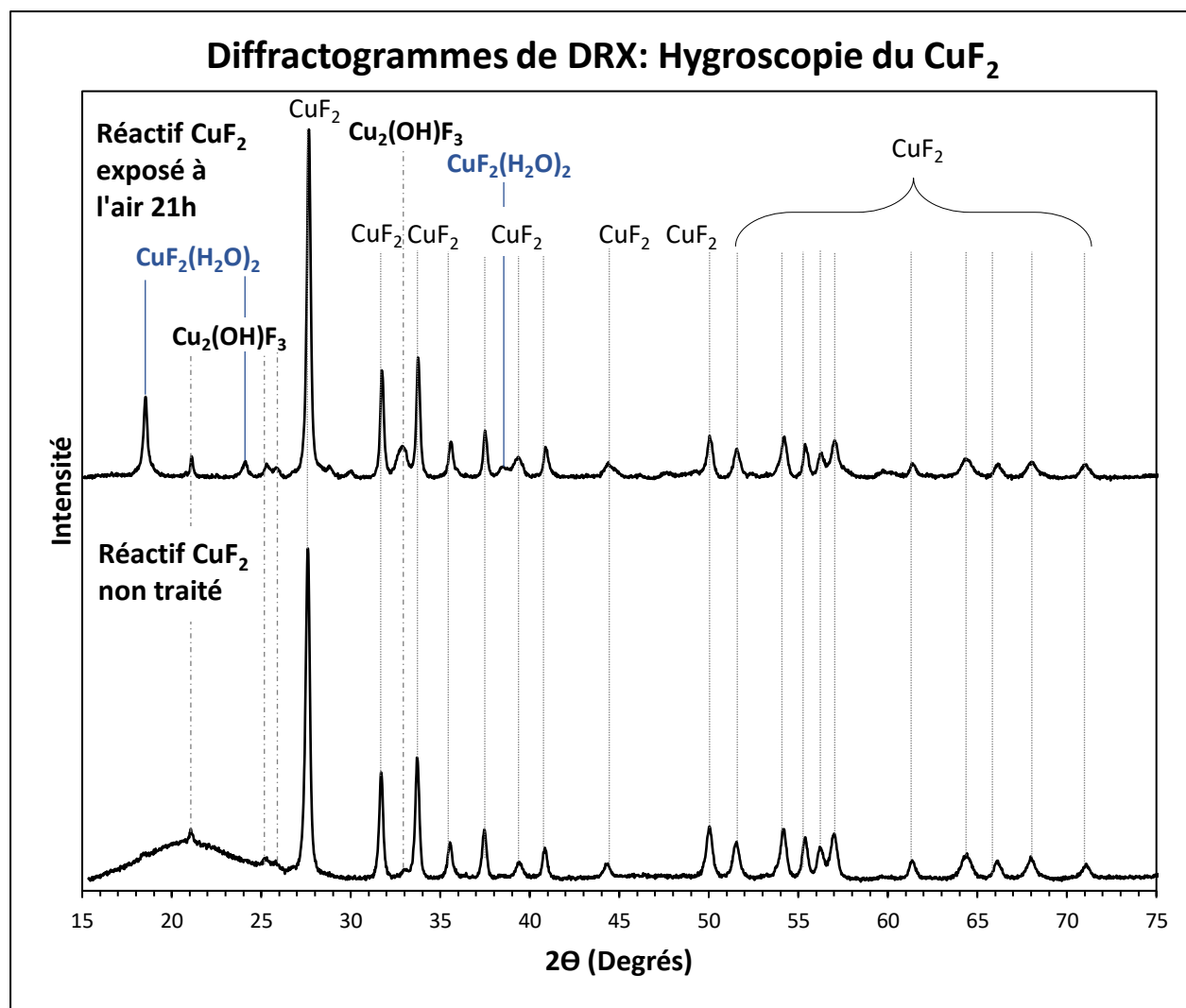


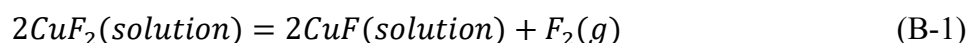
Figure A.1: Effet de l'exposition à l'air ambiant sur les phases cristallisées du réactif de  $\text{CuF}_2$ .



## ANNEXE B – ÉVALUATION THERMODYNAMIQUE DE LA PHASE GAZEUSE DU SYSTÈME BINAIRE Cu-F

La phase gazeuse du système cuivre-fluor est décrite en détail dans cette annexe. La revue de la littérature (Chapitre 2) a mis en évidence des incohérences sur la caractérisation expérimentale de cette dernière. En bref, trois auteurs ont étudié le  $\text{CuF}_2$  à haute température dans des creusets ouverts de platine, mais ont tiré des conclusions différentes quant à la composition de la phase gazeuse du système Cu-F.

Wang [33] a mesuré d'importantes pertes de masse de l'échantillon, sans pourtant observer de cuivre dans le résidu, lorsque l'échantillon est chauffé à une température maximale de  $900^\circ\text{C}$ . Cette volatilisation de l'échantillon est également observée par Haendler et al. [32] qui ont chauffé et maintenu l'échantillon à  $850^\circ\text{C}$ , lequel s'est volatilisé en plusieurs heures. À l'instar de Wang, ces auteurs n'ont pas observé de cuivre métallique dans les résidus. Contrairement à ces deux études, Von Wartenberg [31] a mesuré, par une analyse thermogravimétrique (ATG), 7.7% massique de Cu formé dans le résidu d'un échantillon de  $\text{CuF}_2$  chauffé à  $950^\circ\text{C}$  dans un creuset de platine. Cette proportion de cuivre dans le résidu correspondrait à une solution liquide ayant une composition molaire en fluor de 64.7%, ce qui représenterait un enrichissement en cuivre par rapport au  $\text{CuF}_2$  pur ( $x(\text{F}) = 66.7\%$ ). L'auteur conclut qu'à cette température, du fluor gazeux est émis selon la réaction suivante :



Selon Von Wartenberg [31], la Réaction B-1 expliquerait la diminution de la masse de l'échantillon et un enrichissement du système en cuivre par la formation d'une solution liquide de CuF et de  $\text{CuF}_2$ . Lors du refroidissement, le CuF en solution se décomposerait en Cu et  $\text{CuF}_2$ , selon la Réaction 5-6 décrite précédemment, ce qui expliquerait la présence de cuivre dans le résidu. De plus, Von Wartenberg explique que selon cette réaction de décomposition du CuF, un résidu solidifié contenant 8% massique de Cu correspondrait à une solution liquide contenant 10% massique de CuF à haute température.

Dans la présente recherche, la phase gazeuse du système Cu-F a été pris en compte dans le modèle thermodynamique afin d'évaluer l'impact de celle-ci sur la composition de la solution liquide à haute température. Des calculs d'équilibre ont ensuite été réalisés en mode dynamique pour estimer

l'évolution de la composition de la solution liquide en conditions inertes dans un système ouvert. La présente Annexe décrit l'approche de modélisation représentant la phase gazeuse et les résultats des calculs d'équilibre en système ouvert.

Dans sa thèse, Wang [33] a présenté une caractérisation des gaz issus du  $\text{CuF}_2$  dans des cellules d'effusion de Knudsen en platine, en cuivre et en fluorure de calcium ( $\text{CaF}_2$ ). La première conclusion tirée de ces mesures est que la phase gazeuse en équilibre avec la solution liquide est majoritairement composée de  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{F}_4$ ,  $\text{CuF}$ ,  $\text{F}$  et des polymères de  $\text{CuF}$  ( $\text{Cu}_2\text{F}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{F}_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{F}_4$  et  $\text{Cu}_5\text{F}_5$ ). Selon ce résultat, l'affirmation de Von Wartenberg [31] voulant que la phase gazeuse soit composée uniquement de fluor serait donc erronée. Comme il estime la masse de cuivre dans le résidu à partir de cette hypothèse et de résultats d'ATG, ses conclusions peuvent raisonnablement être mises en doute.

Wang [33] a calculé les enthalpies standards de formation ( $\Delta H^\circ_f$ ) à 298 K (25°C) du  $\text{CuF(g)}$  et du  $\text{CuF}_2(\text{g})$  et celles à 900 K (627°C) des polymères gazeux du  $\text{CuF}$ . Les entropies standards de formation ( $S^\circ_f$ ) à 298 K sont également données pour le  $\text{CuF(g)}$  et le  $\text{CuF}_2(\text{g})$ . Des données thermodynamiques ( $\Delta H^\circ_f$ ,  $S^\circ_f$  et  $C_p(T)$ ) sont également disponibles dans la base de données SGPS pour les espèces gazeuses  $\text{CuF}$ ,  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{F}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{F}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{F}_3$  et  $\text{Cu}_4\text{F}_4$ . Par contre, les enthalpies de formation peuvent être significativement différentes entre SGPS et Wang, tel qu'indiqué dans le Tableau B.1.

Tableau B.1 :  $\Delta H^\circ_{298\text{K}}$  ou  $\Delta H_{900\text{K}}$  des composés purs gazeux du système Cu-F

| Composé pur gazeux      | $\Delta H^\circ_{298\text{K}}$ (J/mol) – SGPS | $\Delta H^\circ_{298\text{K}}$ (J/mol) – Wang [33] |
|-------------------------|---|--|
| $\text{CuF}$            | -6 250  | 7 948  |
| $\text{CuF}_2$          | -280 739                                      | -264 784   |
| $\text{Cu}_2\text{F}_4$ | -772 975                                      |  |
|                         | $\Delta H_{900\text{K}}$ (J/mol) – SGPS       | $\Delta H_{900\text{K}}$ (J/mol) – Wang [33]       |
| $\text{Cu}_2\text{F}_2$ | -247 239                                      | -203 712   |
| $\text{Cu}_3\text{F}_3$ | -518 369                                      | -475 607   |
| $\text{Cu}_4\text{F}_4$ | -755 671                                      | -740 809   |
| $\text{Cu}_5\text{F}_5$ |   | -1 903 906   |

Pour évaluer la phase gazeuse, les capacités calorifiques ( $C_p(T)$ ) et les entropies standards ( $S^\circ_{298\text{K}}$ ) disponibles dans SGPS sont considérées pour tous les composés, à l'exception de  $\text{Cu}_5\text{F}_5(\text{g})$  qui

n'est pas disponible dans la base de données SGPS. Le  $C_p(T)$  de ce dernier composé est donc estimé selon une méthode décrite dans la sous-section suivante. Les enthalpies standards de formation mesurées par Wang [33] sont considérées en ajustant les valeurs de  $\Delta H^\circ_{298K}$  jusqu'à obtenir les valeurs de  $\Delta H_{900K}$  rapportées par ce dernier. Comme Wang ne fournit pas d'information sur le  $Cu_2F_4$ , ce composé a été intégralement tiré de SGPS. Le  $S^\circ_{298K}$  du  $Cu_5F_5$  est extrapolé à partir de ceux du  $CuF(g)$  et de ses polymères gazeux (Figure B.1).

### Caractérisation du $Cu_5F_5$ gazeux

Dans un premier temps, l'énergie de Gibbs du composé  $Cu_5F_5$  en phase gazeuse est estimée à partir de l'énergie de Gibbs du  $CuF(g)$ , selon la réaction suivante :



Afin de corriger le  $C_p(T)$  obtenu selon la Réaction B-2, une méthode d'estimation basée sur les contributions cinétiques à l'énergie interne des différents degrés de liberté de la molécule gazeuse est employée. Les bases théoriques de cette estimation sont expliquées dans l'ouvrage de Stølen et al. [119].

Les différents degrés de liberté d'une molécule gazeuse se divisent en trois modes de mouvements, soit les mouvements de translation, de rotation et de vibration. Les trois termes de l'Équation B-3 tiennent compte des contributions de chacun de ces types de mouvements, où  $n_x$  désigne le nombre de degrés de liberté du mode  $x$  et  $N$  désigne le nombre d'atomes.

$$C_v = \frac{3}{2}R + \frac{n_{rotation}}{2}R + (3N - n_{translation} - n_{rotation})R \quad (B-3)$$

Le premier terme tient compte de l'énergie cinétique de la molécule gazeuse. Comme cette molécule peut se déplacer dans trois directions dans l'espace tridimensionnel et que chaque degré de liberté contribue pour  $\frac{1}{2} k_B T$  à l'énergie interne de translation, où  $k_B$  est la constante de Boltzman, il en résulte l'équation suivante pour l'énergie interne de translation :

$$U_{translation} = N_A * \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} RT \quad (B-4)$$

On obtient la capacité calorifique à volume constant ( $C_v$ ) correspondante par différenciation de l'énergie interne par rapport à la température, qui correspond au premier terme de l'équation globale.

$$C_{v(translation)} = \frac{3}{2}R \quad (B-5)$$

En plus du mouvement de translation, toute molécule peut tourner sur elle-même. Ainsi, une molécule linéaire a deux degrés de liberté supplémentaires, tandis qu'une molécule non linéaire en possède trois. Ces degrés de liberté de rotation s'ajoutent aux degrés de liberté de translation. Leur contribution à l'équation globale du  $C_v$  est la suivante :

$$C_{v(rotation)} = \frac{n_{rotation}}{2} R \quad (B-6)$$

$$n_{rotation} = 2 \text{ (molécule linéaire)} \quad (B-7)$$

$$n_{rotation} = 3 \text{ (molécule non linéaire)} \quad (B-8)$$

Finalement, la vibration de chaque atome doit être prise en compte. L'énergie de chaque mode de vibration comporte deux termes, soit un terme d'énergie cinétique et un terme d'énergie potentielle. Chaque degré de liberté de vibration contribue au  $C_v$  à hauteur de  $2 \cdot (\frac{1}{2}R) = R$ . La contribution à l'équation globale du  $C_v$  est la suivante :

$$C_{v(vibration)} = (3N - n_{translation} - n_{rotation})R \quad (B-9)$$

$$n_{translation} = 3 \quad (B-10)$$

$$n_{rotation} = 2 \text{ (molécule linéaire)} \quad (B-11)$$

$$n_{rotation} = 3 \text{ (molécule non linéaire)} \quad (B-12)$$

Dans le cas spécifique du  $Cu_5F_5$ , le nombre d'atomes ( $N$ ) est dix et  $n_{rotation} = 3$ , car la molécule n'est pas linéaire. L'équation d'estimation du  $C_v$  se réduit donc à l'équation suivante :

$$C_v(non\ linéaire) = (3N - 3)R \quad (B-13)$$

$$C_v(Cu_5F_5) \approx 224 \frac{J}{mol \cdot K} \quad (B-14)$$

Pour un gaz parfait ( $C_p = C_v + R$ ), on trouve comme estimation du  $C_p$  :

$$C_p(Cu_5F_5) \approx 233 \frac{J}{mol \cdot K} \quad (B-15)$$

On applique la même procédure d'estimation du  $C_p$  pour le  $CuF$ , qui est une molécule linéaire avec  $N = 2$ . L'équation d'estimation du  $C_v$  se résume alors à :

$$C_v(linéaire) = \left(3N - \frac{5}{2}\right) R \quad (B-16)$$

$$C_v(\text{CuF}) \approx 29 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (\text{B-17})$$

$$C_p(\text{CuF}) \approx 37.4 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (\text{B-18})$$

À partir de ces estimations, il est possible d'évaluer la différence de capacité calorifique pour la formation du  $\text{Cu}_5\text{F}_5$  à partir de cinq molécules de  $\text{CuF}$  selon la relation suivante :

$$\Delta C_p = C_p(\text{Cu}_5\text{F}_5) - 5 * C_p(\text{CuF}) \quad (\text{B-19})$$

$$\Delta C_p = 46 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (\text{B-20})$$

Cette différence estimée des capacités calorifiques entre le  $\text{Cu}_5\text{F}_5$  et cinq molécules de  $\text{CuF}$  est ajoutée à la fonction de  $C_p$  issue de la Réaction B-2. Par la suite, l'enthalpie standard de formation à 298K du  $\text{Cu}_5\text{F}_5$  est ajustée, jusqu'à ce que la valeur de Wang [33] à 900K soit atteinte. Une extrapolation à partir des autres polymères du  $\text{CuF}$  est effectuée pour évaluer l'entropie standard de formation à 298K du  $\text{Cu}_5\text{F}_5$ . La Figure B.1 montre que cette extrapolation est raisonnable, étant donnée la forte corrélation entre les valeurs de  $S^\circ_{298\text{K}}$  et la longueur du polymère.

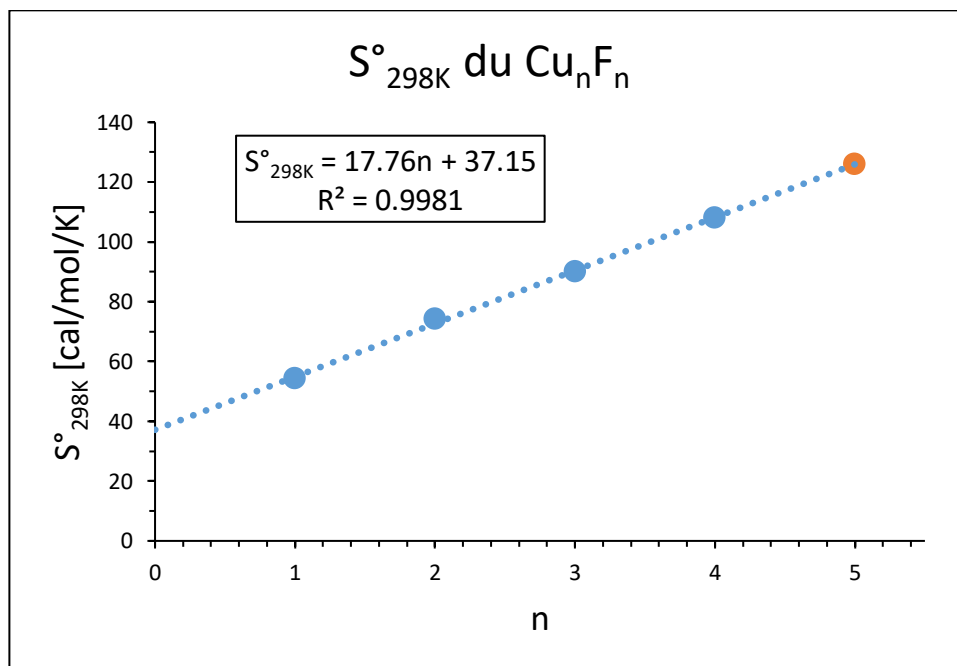


Figure B.1: Extrapolation linéaire du  $S^\circ_{298\text{K}}$  du  $\text{Cu}_5\text{F}_5$  à partir des polymères gazeux du  $\text{CuF}$  de longueur inférieure. La valeur extrapolée du  $S^\circ_{298\text{K}}$  pour le  $\text{Cu}_5\text{F}_5$  est 126 cal/mol/K (527 J/mol/K).

## Dérive de la composition de l'échantillon de $\text{CuF}_2$ par volatilisation

Le Tableau B.3 résume les propriétés thermodynamiques ( $\Delta H^\circ_{298\text{K}}$ ,  $S^\circ_{298\text{K}}$ ,  $C_p$ ) finales du modèle thermodynamique de la phase gazeuse du système Cu-F, estimées selon la procédure décrite précédemment. À partir du gaz ainsi caractérisé, il est possible d'évaluer si la chauffe d'un échantillon de fluorure cuivrique dans un creuset ouvert de platine change significativement la composition globale du résidu, comme cela est proposé par Von Wartenberg [31]. Pour cela, un calcul d'équilibre itératif en système ouvert est effectué. Un gramme de  $\text{CuF}_2$  pur est équilibré avec un gramme d'argon à 950°C et 1 atm. La température de 950°C est choisie, car elle correspond à la température maximale atteinte lors de la chauffe en creuset de platine effectuée par Von Wartenberg. Après chaque itération, le gaz en équilibre avec la solution liquide est retiré du système et un nouvel apport d'un gramme d'argon est rééquilibré avec la masse résiduelle de la solution liquide. Après plusieurs itérations, on arrive à simuler un test à haute température en creuset ouvert sous un balayage constant de gaz inerte. On souhaite vérifier s'il est réaliste que la composition de la solution liquide s'appauvrisse en fluor par dégagement gazeux jusqu'à la composition molaire en fluor de 64.7% rapportée par Von Wartenberg.

La Figure B.2 présente le résultat de cette simulation. On constate que, pour obtenir une composition molaire de fluor de 64.7%, il est nécessaire de compléter 523 itérations. Or, à la 523<sup>e</sup> itération, il ne reste plus que 0.08% de la masse initiale de  $\text{CuF}_2$ . En d'autres termes, pour enrichir significativement la solution liquide en cuivre, l'échantillon doit être pratiquement vaporisé en entier. De plus, la composition de la phase liquide varie très peu jusqu'à ce qu'environ 95% de la masse soit volatilisée. À la lumière de ces résultats, il apparaît évident que l'analyse de Von Wartenberg est erronée. Ce dernier a probablement supposé que la totalité de la masse volatilisée au cours du test était composée de fluor ( $\text{F}_2$ ).

La simulation de la Figure B.2 tend donc à confirmer les observations de Wang [33] voulant que le cuivre métallique ne soit pas détecté dans le résidu refroidi. Le Tableau B.2 présente la perte de masse des deux échantillons étudiés par analyse thermique différentielle par Wang.

Tableau B.2 : Analyse thermique différentielle (ATD) en creuset ouvert de platine par Wang [33]

| Dimension du creuset (mm) | Intervalle de température (K) | Nombre de cycles | Masse initiale (mg) | Masse volatilisée (mg) | Proportion volatilisée (%) |
|---------------------------|-------------------------------|------------------|---------------------|------------------------|----------------------------|
| 4x3                       | 1023-1143                     | 3                | 43.2                | 4.0                    | 9.3                        |
| 10x3                      | 1023-1173                     | 7                | 27                  | 12.5                   | 46.3                       |

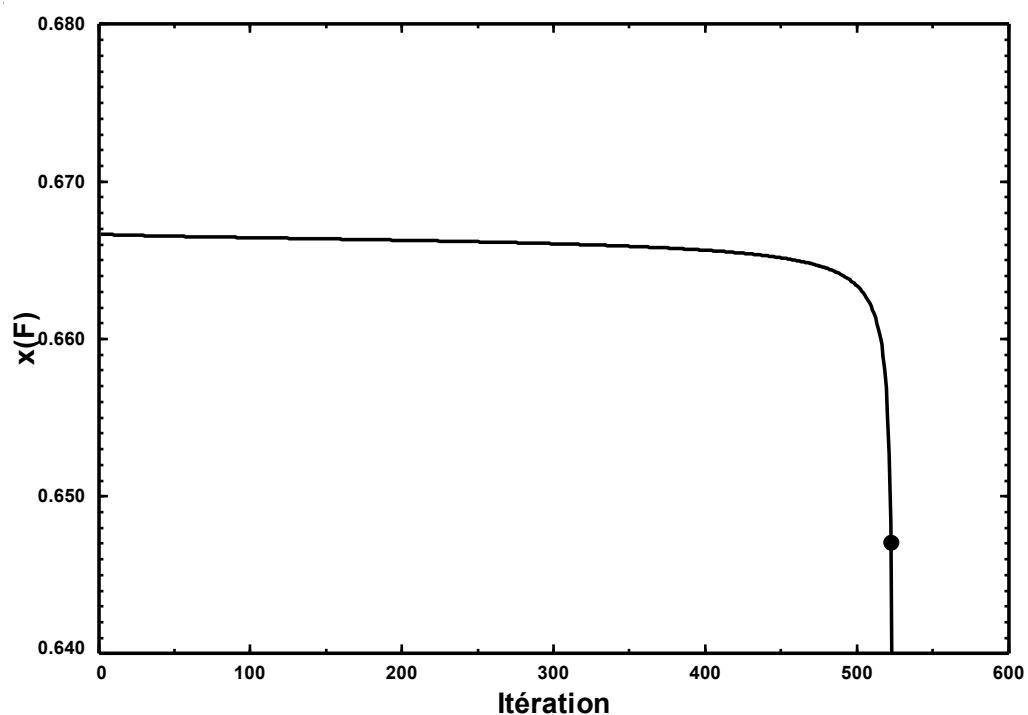


Figure B.2 : Appauvrissement en fluor d'un gramme de solution liquide de  $\text{CuF}_2$  en fonction de l'itération. Chaque itération correspond à l'ajout de 1 g d'argon au système. ● Composition du résidu rapportée par Von Wartenberg [31].

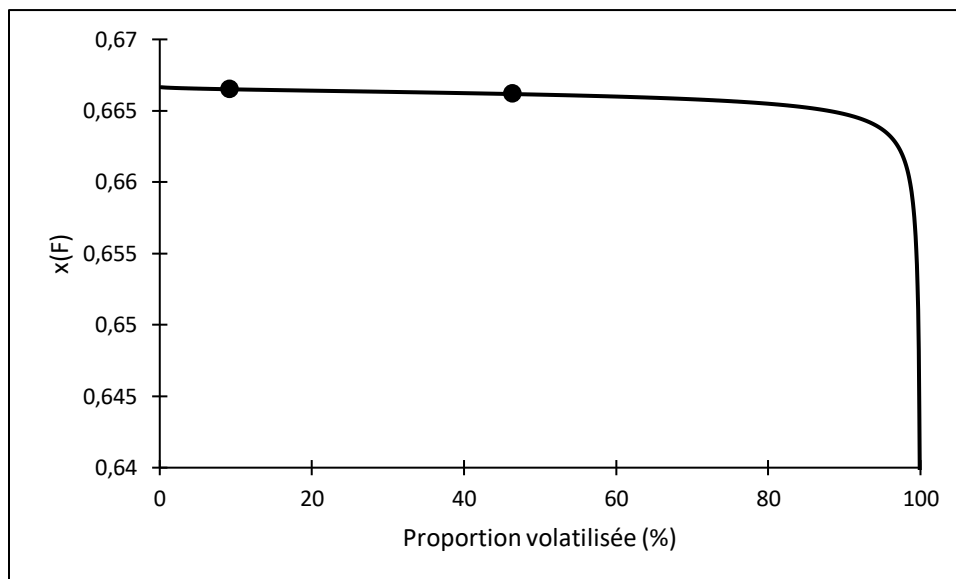


Figure B.3 : Dérive de la composition de l'échantillon en fonction de la masse volatilisée à 950°C. ● Composition de la solution liquide après la volatilisation de 9.3 et 46.3% des échantillons, rapportée par Wang [33].

Les deux cercles pleins sur la Figure B.3 indiquent les compositions de la solution liquide calculées pour les volatilisations de 9.3 et 46.3% de la masse initiale mesurées par Wang [33]. Les compositions associées sont très proches de  $\text{CuF}_2$  pur. Ces résultats confirment les observations de Wang et de Haendler et al. [32] selon lesquelles aucune trace de cuivre n'est détectée après le refroidissement d'un échantillon de  $\text{CuF}_2$  étudié dans un creuset inerte.



Tableau B.3 : Propriétés thermodynamiques optimisées des composés gazeux purs du système Cu-F

| Composé                            | $\Delta H^\circ_{298K}$<br>(J·mol <sup>-1</sup> ) | $S^\circ_{298K}$<br>(J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ) | Température<br>(K) | $C_p$<br>(J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )  | Référence        |
|------------------------------------|---|---|--------------------|---|------------------|
| CuF <sub>2</sub> (g)               | -264,961  | 255.9136  | 298 à 900          | $52.14 + 0.0151026 (T/K) - 4.3531 \cdot 10^5 (T/K)^{-2} - 1.92925 \cdot 10^{-6} (T/K)^2$                  | [SGPS], [33]     |
|                                    |   |   | 900 à 2000         | $63.733 + 7.7991 \cdot 10^{-3} (T/K) - 4.13455 \cdot 10^6 (T/K)^{-2} - 2.48856 \cdot 10^{-6} (T/K)^2$     |                  |
|                                    |   |   | 2000 à 6000        | $68.76801 - 4.194 \cdot 10^{-4} (T/K)^{-2} + 1.80085 \cdot 10^6 (T/K)^{-2} - 8.39 \cdot 10^{-9} (T/K)^2$  |                  |
| Cu <sub>2</sub> F <sub>4</sub> (g) | -772,975  | 365.5266  | 298 à 1000         | $119.839 + 0.0218287 (T/K) - 1.62072 \cdot 10^6 (T/K)^{-2} - 1.010392 \cdot 10^{-5} (T/K)^2$              | [SGPS], [33]     |
|                                    |   |   | 1000 à 6000        | $132.942 + 3.17 \cdot 10^{-5} (T/K) - 3.0303 \cdot 10^6 (T/K)^{-2} - 2.96 \cdot 10^{-9} (T/K)^2$          |                  |
| CuF(g)                             | 7,953   | 226.2836  | 298 à 1200         | $35.214 + 3.7574 \cdot 10^{-3} (T/K) - 2.51730 \cdot 10^5 (T/K)^{-2} - 1.30486 \cdot 10^{-6} (T/K)^2$     | [SGPS], [33]     |
|                                    |   |   | 1200 à 3000        | $48 - 8.574801 \cdot 10^{-3} (T/K)^{-2} - 4.62695 \cdot 10^6 (T/K)^{-2} + 2.20131 \cdot 10^{-6} (T/K)^2$  |                  |
|                                    |   |   | 3000 à 4800        | $-39.791 + 0.0238441 (T/K) + 1.739845 \cdot 10^8 (T/K)^{-2} - 1.05525 \cdot 10^{-6} (T/K)^2$              |                  |
|                                    |   |   | 4800 à 6000        | $-170.624 + 0.0648719 (T/K) + 5.589937 \cdot 10^8 (T/K)^{-2} - 4.64946 \cdot 10^{-6} (T/K)^2$             |                  |
| Cu <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (g) | -198,766  | 309.9516  | 298 à 1800         | $81.56 + 1.8625 \cdot 10^{-3} (T/K) - 7.4302 \cdot 10^5 (T/K)^{-2} - 5.7288 \cdot 10^{-7} (T/K)^2$        | [SGPS], [33]     |
|                                    |   |   | 1800 à 6000        | $83.138 + 2.1 \cdot 10^{-6} (T/K) - 1.01594 \cdot 10^6 (T/K)^{-2} - 2.2 \cdot 10^{-10} (T/K)^2$           |                  |
| Cu <sub>3</sub> F <sub>3</sub> (g) | -471,626  | 376.3016  | 298 à 1200         | $125.5632 + 0.0112736 (T/K) - 1.430141 \cdot 10^6 (T/K)^{-2} - 4.666913 \cdot 10^{-6} (T/K)^2$            | [SGPS], [33]     |
|                                    |   |   | 1200 à 6000        | $132.9949 + 1.25873 \cdot 10^{-5} (T/K) - 2.34916 \cdot 10^6 (T/K)^{-2} - 1.194188 \cdot 10^{-9} (T/K)^2$ |                  |
| Cu <sub>4</sub> F <sub>4</sub> (g) | -739,742  | 451.8626  | 298 à 1500         | $177.146 + 7.6466 \cdot 10^{-3} (T/K) - 1.81783 \cdot 10^6 (T/K)^{-2} - 2.70575 \cdot 10^{-6} (T/K)^2$    | [SGPS], [33]     |
|                                    |   |   | 1500 à 6000        | $182.896 + 7.2 \cdot 10^{-6} (T/K) - 2.66713 \cdot 10^6 (T/K)^{-2} - 6.7 \cdot 10^{-10} (T/K)^2$          |                  |
| Cu <sub>5</sub> F <sub>5</sub> (g) | -961,667  | 526.9748  | 298 à 1200         | $221.8 + 0.018787 (T/K) - 1.25865 \cdot 10^6 (T/K)^{-2} - 6.5243 \cdot 10^{-6} (T/K)^2$                   | [33], ce travail |
|                                    |   |   | 1200 à 3000        | $285.735 - 0.042874 (T/K) - 2.313475 \cdot 10^7 (T/K)^{-2} + 1.100655 \cdot 10^{-5} (T/K)^2$              |                  |
|                                    |   |   | 3000 à 4800        | $-153.225 + 0.1192205 (T/K) + 8.699225 \cdot 10^8 (T/K)^{-2} - 5.727625 \cdot 10^{-6} (T/K)^2$            |                  |
|                                    |   |   | 4800 à 6000        | $-807.39 + 0.3243595 (T/K) + 2.7949685 \cdot 10^9 (T/K)^{-2} - 2.32473 \cdot 10^{-5} (T/K)^2$             |                  |

## ANNEXE C – RÉSULTATS DES MESURES DE DSC

Tableau C.1 : Températures de début de transition mesurées par DSC pour le système  $\text{CuF}_2\text{-NaF}$  (35% molaire  $\text{CuF}_2$ ) déterminées par la méthode des tangentes à un taux de chauffe/refroidissement de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$

| Système                      | Cycle           | $T_{\text{max}}$<br>( $^\circ\text{C}$ ) | Température de début de transition ( $^\circ\text{C}$ ) |     |     |                                |   |     |
|------------------------------|-----------------|--|---|-----|-----|--------------------------------|---|-----|
|                              |                 |  | Chauffage (endothermique)                               |     |     | Refroidissement (exothermique) |   |     |
| $\text{CuF}_2\text{-NaF-Cu}$ | 1 <sup>er</sup> | 696                                      | **  | *   | 582 | 589                            | * | 485 |
|                              | 2 <sup>e</sup>  | 696                                      | 556   | 576 | *   | 589                            | * | 505 |
|                              | 3 <sup>e</sup>  | 696                                      | 557   | 576 | *   | 589                            | * | 505 |
| $\text{CuF}_2\text{-NaF-Pt}$ | 1 <sup>er</sup> | 675                                      | **  | *   | 577 | 585                            | * | **  |
|                              | 2 <sup>e</sup>  | 675                                      | 554   | 573 | *   | 585                            | * | **  |

\* Impossible de déterminer la température de la transition en raison de la superposition des pics

\*\* Pas de transition détectée

Tableau C.2 : Températures de début de transition mesuré par DSC pour le système  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$  (Ratio molaire  $\text{NaF}/\text{AlF}_3 = 6.6$ , 10% ou 25% molaire de  $\text{CuF}_2$ ) déterminées par la méthode des tangentes à un taux de chauffe/refroidissement de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$

| Système   | Cycle           | $T_{\text{max}}$<br>( $^\circ\text{C}$ ) | Température de début de transition ( $^\circ\text{C}$ ) |     |     |     |                                |     |     |     |
|---|-----------------|--|---|-----|-----|-----|--------------------------------|-----|-----|-----|
|   |                 |  | Chauffage (endothermique)                               |     |     |     | Refroidissement (exothermique) |     |     |     |
| $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3\text{-Cu}$<br>10% molaire $\text{CuF}_2$ | 1 <sup>er</sup> | 1035                                     | **  | 611 | 799 | *   | 871                            | 854 | 553 | **  |
|   | 2 <sup>e</sup>  | 1024                                     | 528   | 608 | *   | 834 | 862                            | 826 | 572 | 547 |
| $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3\text{-Pt}$<br>10% molaire $\text{CuF}_2$ | 1 <sup>er</sup> | 1036                                     | 539   | 601 | **  | 838 | 871                            | **  | 557 | *   |
|   | 2 <sup>e</sup>  | 1035                                     | 532   | 598 | **  | 847 | 874                            | **  | 568 | 547 |
| $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3\text{-Pt}$<br>25% molaire $\text{CuF}_2$ | 1 <sup>er</sup> | 1036                                     | 579   | 617 | **  | 876 | 875                            | **  | 590 | 538 |
|   | 2 <sup>e</sup>  | 1035                                     | 529   | 615 | **  | 821 | 874                            | **  | 621 | 539 |

\* Impossible de déterminer la température de la transition en raison de la superposition des pics

\*\* Pas de transition détectée

Tableau C.3 : Températures de début de transition mesurées par DSC pour le système  $\text{NaF-AlF}_3$  (CR = 6.6) déterminées par la méthode des tangentes à un taux de chauffe/refroidissement de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$

| Système                      | Cycle           | $T_{\text{max}}$<br>( $^\circ\text{C}$ ) | Température de début de transition ( $^\circ\text{C}$ ) |     |   |                                |     |     |
|------------------------------|-----------------|--|---|-----|---|--------------------------------|-----|-----|
|                              |                 |  | Chauffage (endothermique)                               |     |   | Refroidissement (exothermique) |     |     |
| $\text{NaF-AlF}_3\text{-BN}$ | 1 <sup>er</sup> | 1037                                     | 551   | 876 | * | 888                            | *   | 565 |
|                              | 2 <sup>e</sup>  | 1037                                     | 554   | 879 | * | 914                            | 886 | 565 |

\* Impossible de déterminer la température de la transition en raison de la superposition des pics

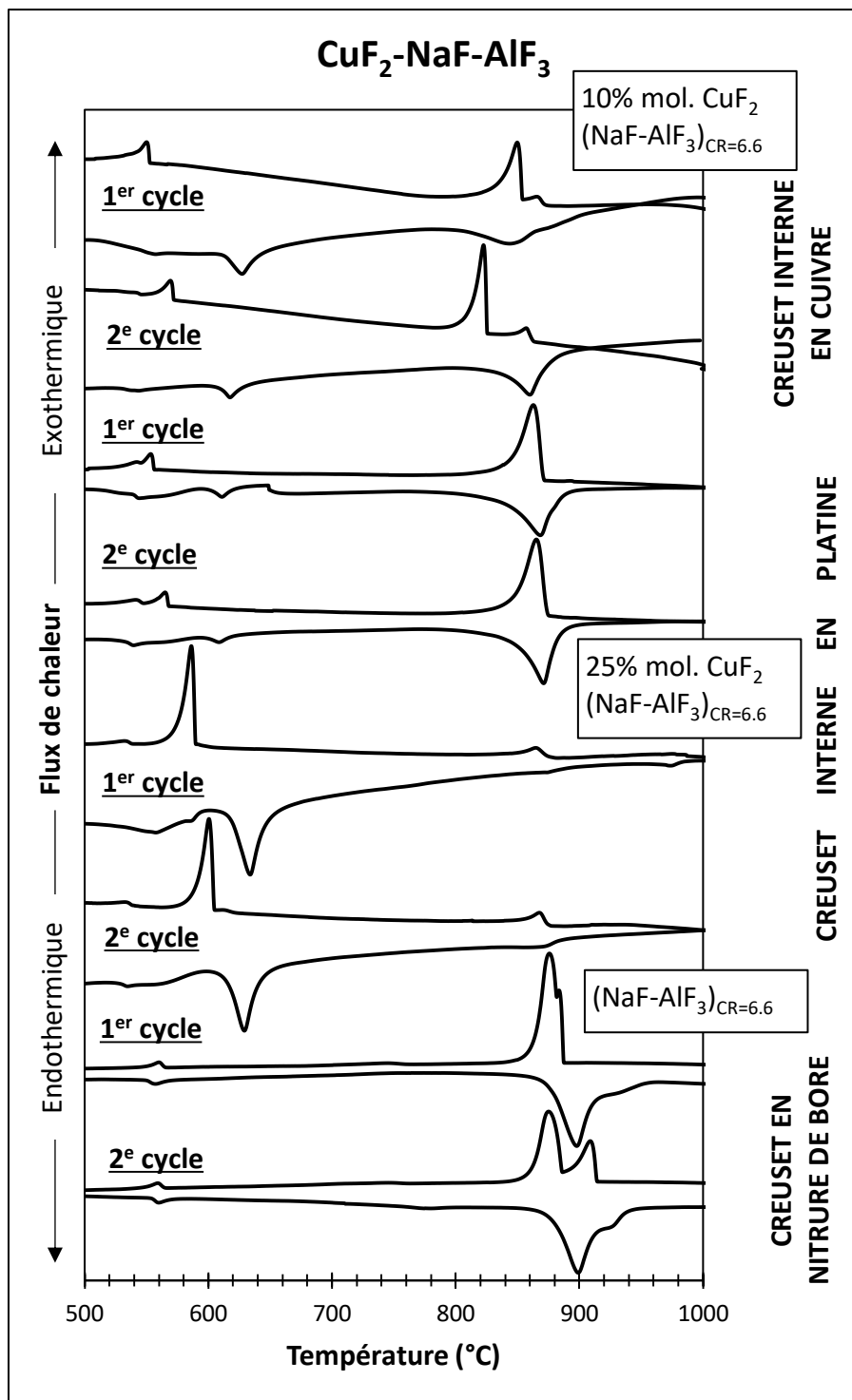


Figure C.1: Thermogrammes des systèmes  $\text{CuF}_2\text{-NaF-AlF}_3$  et  $\text{NaF-AlF}_3$  (tous les cycles).

## ANNEXE D – SOLUTIONS SOLIDES

Cette annexe discute de la pertinence de considérer les espèces cationiques du cuivre ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{3+}$ ) dans les différentes solutions solides existantes du modèle thermodynamique pour le système Al-Na-Ca-Fe-O-F. Le Tableau D.1 propose les solutions solides dans lesquelles le cuivre pourrait être soluble sur différent(s) sous-réseau(x). Les informations présentées dans ce tableau sont à titre indicatif. Celui-ci doit être interprété comme un outil pour guider la poursuite de la recherche. Par exemple, les efforts de recherche futurs ne devraient pas être orientés vers l'évaluation de la solubilité du cuivre dans le corindon, puisque la stabilité du cuivre dans cette solution solide est improbable, étant donnée l'absence d'un contre-cation de faible charge et de fort rayon ionique pour stabiliser le cuivre à l'état d'oxydation 3+.

Les solutions solides du modèle thermodynamique dans lesquelles le cuivre a été ou devra être intégré sont décrites ci-dessous. Toutes ces solutions sont modélisées avec le *Compound Energy Formalism* (CEF).

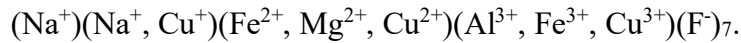
### Spinelle

Le Cu a été intégré à la solution spinelle, qui est modélisée avec le CEF, selon les paramètres optimisés par Shishin et al. [56, 72]. Il est conseillé de se référer à la Sous-section 2.2.4 pour une description sommaire de cette solution.

### Weberite

Avant l'ajout du cuivre, la solution solide weberite a été modélisée selon l'approche suivante :  $(\text{Na}^+)_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+})(\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+})(\text{F}^-)_7$ . Les différents constituants de la solution sont donc  $\text{Na}_2\text{FeAlF}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{F}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$  et  $\text{Na}_2\text{MgFeF}_7$ . Comme expliqué à la Sous-section 2.2.3, ces différents constituants sont tous de structure cristalline weberite, sans être du même type. Malgré cela, notamment en raison du manque de données expérimentales, il a été décidé dans un travail précédant le présent mémoire, de les regrouper dans une même solution solide du modèle thermodynamique.

Deux composés de type weberite dans le système Al-Na-Cu-Fe-O-F impliquant le cuivre sont répertoriés dans la littérature, soient le  $\text{Na}_2\text{CuFeF}_7$  et le  $\text{NaCu}_3\text{F}_7$ . Pour intégrer ces deux constituants, le sous-réseau du sodium doit être dédoublé et la solution weberite aura alors la forme suivante :



Ce nouveau modèle fera intervenir plusieurs nouveaux constituants, étant donné que le cuivre est présent sur trois sous-réseaux différents dans trois états d'oxydation distincts. Très peu de données thermodynamiques sont disponibles pour ces différents constituants. Étant donné qu'il n'y a pas d'évidence claire de l'existence de  $\text{Na}_2\text{CuAlF}_7$  et que les systèmes impliquant simultanément le cuivre et le fer n'ont pas encore été optimisés, le cuivre n'a pas été ajouté à la solution weberite dans le présent travail.

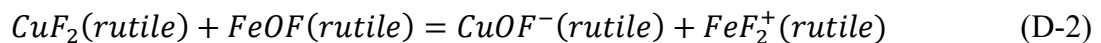
## Rutile

Bien que la maille élémentaire de  $\text{CuF}_2$  soit distordue, ce dernier est ajouté comme constituant de la solution solide du rutile. En effet, étant donné que les paramètres de maille du  $\text{CuF}_2$ , du  $\text{FeF}_2$  et du  $\text{NiF}_2$  sont comparables (Tableau 2.1), il y a de fortes chances que le cuivre soit soluble sur le sous-réseau cationique du rutile. La solution est modélisée avec le CEF et les espèces ioniques se distribuent sur les sous-réseaux de la manière suivante :  $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+})(\text{F}^-)(\text{O}^{2-}, \text{F}^-)$ .

Cette solution tient compte de la présence d'oxyfluorures stables, par exemple le  $\text{FeOF}$ . Comme aucune évidence de l'existence de  $\text{CuOF}$  n'a été trouvée dans la littérature, le  $\text{Cu}^{3+}$  n'est pas ajouté à la solution. Les deux constituants de la solution du rutile impliquant le cuivre sont donc le  $\text{CuF}_2$  et le  $\text{CuOF}^-$ . L'énergie de Gibbs du constituant  $\text{CuF}_2$  est celle du composé  $\text{CuF}_2$  solide pur, dont l'énergie de Gibbs est définie dans le Tableau 5.4 :

$$G_{\text{CuF}_2}^o = G_{\text{CuF}_2(s)}^o \quad (\text{D-1})$$

L'énergie de Gibbs du constituant  $\text{CuOF}^-$  est définie à partir de celles des constituants  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{FeOF}$  et  $\text{FeF}_2^+$  de la réaction réciproque suivante :



Le paramètre du modèle est défini comme étant l'énergie d'échange de la réaction réciproque ( $\Delta G_{\text{échange}}$ ). En raison de l'absence de données expérimentales pour les rutilles impliquant le cuivre, ce paramètre de modèle est estimé à partir de celui de la réaction réciproque impliquant les constituants  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{FeOF}$ ,  $\text{FeOF}^-$  et  $\text{FeF}_2^+$  :

$$\Delta G_{\text{échange}} = G_{\text{CuOF}^-}^o + G_{\text{FeF}_2^+}^o - G_{\text{CuF}_2}^o - G_{\text{FeOF}}^o \quad (\text{D-3})$$

$$\Delta G_{\text{échange}} \cong G_{\text{FeOF}^-}^o + G_{\text{FeF}_2^+}^o - G_{\text{FeF}_2}^o - G_{\text{FeOF}}^o = 42676.8 \text{ J/mol} \quad (\text{D-4})$$

$$G_{CuOF^-}^o = \Delta G_{\text{échange}} + G_{CuF_2}^o + G_{FeOF}^o - G_{FeF_2^+}^o \quad (D-5)$$

Les paramètres d'interaction impliquant le  $Cu^{2+}$  ont également été estimés, étant donné que les rayons ioniques de  $Cu^{2+}$  et de  $Fe^{2+}$  sont semblables, soit 0.73 et 0.78Å respectivement.

$$\Delta g_{Cu^{2+}/F/O,F} = 5439.2 \text{ J/mol} \quad (D-6)$$

$$\Delta g_{Cu^{2+},Fe^{3+}/F/F} = 5439.2 \text{ J/mol} \quad (D-7)$$

$$\Delta g_{Cu^{2+},Fe^{3+}/F/O} = -5439.2 \text{ J/mol} \quad (D-8)$$

## Pérovskite

Comme le  $NaCuF_3$  a une structure de type pérovskite distordue [65], le cuivre pourrait être soluble ou partiellement soluble dans les fluoropérovskites  $NaFeF_3$  ou  $NaNiF_3$ . Le  $Cu^{2+}$  est donc ajouté sur le sous-réseau divalent de la solution solide, dont la structure modélisée avec le CEF est la suivante :  $(Na^+)(Cu^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+})(F^-)_3$ .

Le constituant  $NaCuF_3$  est créé par l'ajout du cuivre dans la solution de pérovskite. L'énergie de Gibbs de ce constituant est celle du composé pur correspondant, tel que défini dans le Tableau 6.8. Par manque de données expérimentales, la solution est supposée idéale.

## Cryolithe

Le  $Cu^+$  pourrait se solubiliser sur le site monovalent du  $Na^+$ , malgré que cette hypothèse soit improbable, tel que discuté à la 6.2.1. Le lecteur est invité à se référer à cette section pour une analyse plus détaillée.

L'existence de cuivre à l'état d'oxydation 3+ dans une structure de cryolithe ( $Na_3CuF_6$ ) [68-71] indique qu'une certaine solubilité du Cu dans le  $Na_3AlF_6$  est possible. De plus, les mesures expérimentales de DSC effectuées dans le présent travail permettent de suspecter que le  $CuF_2$  a un impact sur la solution de la cryolithe, probablement sur l'allotrope de haute température. Il n'est pas possible de confirmer cette hypothèse actuellement, mais des mesures de DRX à haute température sur le système  $CuF_2$ - $Na_3AlF_6$  pourraient permettre de la confirmer.

Le cuivre n'a pas été ajouté à la solution solide de cryolithe à cause de l'absence de résultats expérimentaux concluants.

## Chiolite

La méthode de synthèse du  $\text{Na}_5\text{Cu}_3\text{F}_{14}$  brevetée par Knox [120] se fait à partir de  $\text{NaCl}$  et de  $\text{CuCl}$  exposés à un flux de fluor à  $700^\circ\text{C}$ . Aucune autre évidence de ce composé solide pur n'a été trouvée dans la littérature. Néanmoins, il serait possible que du  $\text{Cu}^{3+}$  puisse être partiellement soluble sur le sous-réseau de  $\text{Al}^{3+}$ , étant donnée la présence de  $\text{Na}^+$  sur le sous-réseau voisin qui pourrait stabiliser le cuivre à l'état d'oxydation  $3+$  par polarisation. Cette possibilité devrait être examinée expérimentalement.

## Cuprite

En plus des solutions solides existantes, la cuprite, dont le prototype est  $\text{Cu}_2\text{O}$ , est une nouvelle solution solide qui a été ajoutée au modèle thermodynamique. Cette solution solide terminale, modélisée avec le CEF, a la structure suivante :  $(\text{Cu}^+, \text{Na}^+)_2(\text{O}^{2-})$ . Tel que mentionné dans la Section 6.3.1, le  $\text{Na}_2\text{O}$  est soluble dans cette solution jusqu'à 5% massique.

Les deux constituants de la solution sont donc le  $\text{Cu}_2\text{O}$  et le  $\text{Na}_2\text{O}$ . Les énergies de Gibbs de ceux-ci sont définis à partir de celles des composés purs  $\text{Cu}_2\text{O(s)}$  et  $\text{Na}_2\text{O(s)}$ , définies dans les Tableaux 5.2 et 6.8, respectivement :

$$G_{\text{Cu}_2\text{O}}^o = G_{\text{Cu}_2\text{O(s)}}^o \quad (\text{D-9})$$

$$G_{\text{Na}_2\text{O}}^o = G_{\text{Na}_2\text{O(s)}}^o + 70\,000 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad (\text{D-10})$$

Le paramètre d'interaction suivant a été introduit pour cette solution :

$$\Delta g_{\text{Cu}^+, \text{Na}^+ / \text{O}} = -35\,000 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad (\text{D-11})$$

Tableau D.1 : Identification des solutions solides où le cuivre est ou pourrait être soluble et impact potentiel sur le procédé industriel

| Solution   | Cu <sup>+</sup> | Cu <sup>2+</sup> | Cu <sup>3+</sup> | Commentaires et/ou impacts sur l'électrolyse avec anodes inertes  |
|--|-----------------|------------------|------------------|---|
| Spinnelle<br><i>Prototype: MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>                   | X               | ✓                | X                | <ul style="list-style-type: none"> <li>Le Cu<sup>2+</sup> a été inclus dans le modèle de la Spinnelle selon les paramètres de Shishin et al. [56, 72]</li> <li>Le Cu<sup>2+</sup> dans NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pourrait impacter la conductivité électrique par substitution de Fe<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup></li> </ul>   |
| Spinnelle fluorée  | X               | ✓                | X                | <ul style="list-style-type: none"> <li>Pas d'évidence d'oxyfluorures de cuivre dans la littérature</li> </ul>   |
| Weberite<br><i>Prototype : Na<sub>2</sub>MgAlF<sub>7</sub></i>                 | ✓               | ✓                | ✓                | <ul style="list-style-type: none"> <li>Le Na<sub>2</sub>CuFeF<sub>7</sub> et le NaCu<sub>3</sub>F<sub>7</sub> ont une structure cristalline de type weberite</li> <li>Possible accumulation de Cu dissous dans la weberite dans la gelée de la cellule</li> </ul>   |
| Rutile<br><i>Prototype : TiO<sub>2</sub> (FeF<sub>2</sub>)</i>                 | X               | ✓                | X                | <ul style="list-style-type: none"> <li>Le Cu<sup>2+</sup> a été inclus dans le modèle du Rutile par approximation avec le Fe<sup>2+</sup></li> <li>Le CuF<sub>2</sub>, de structure cristalline rutile distordu [36], est possiblement soluble dans FeF<sub>2</sub> et NiF<sub>2</sub></li> </ul>   |
| Monoxyde<br><i>Prototype : FeO</i>   | X               | ✓                | X                | <ul style="list-style-type: none"> <li>La solution monoxyde se manifeste comme une couche passive à l'interface bain-anode</li> <li>L'oxydation des particules de cuivre métallique induit une perte de conductivité électrique</li> </ul>  |
| Monoxyde fluoré  | X               | X                | X                | <ul style="list-style-type: none"> <li>Pas d'évidence d'oxyfluorures de cuivre dans la littérature</li> </ul>   |
| Rocksalt<br><i>Prototype : NaF</i>   | X               | X                | X                | <ul style="list-style-type: none"> <li>Le CuF pourrait être faiblement soluble dans le NaF</li> </ul>   |
| Pérovskite<br><i>Prototype : CaTiO<sub>3</sub> (NaFeO<sub>3</sub>)</i>         | X               | ✓                | X                | <ul style="list-style-type: none"> <li>Le composé NaCuF<sub>3</sub> a une structure cristalline pérovskite [65]</li> </ul>  |
| Cryolithe Haute & Basse °T<br><i>Prototype : Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub></i> | ✓               | X                | ✓                | <ul style="list-style-type: none"> <li>Le Cu<sup>+</sup> pourrait se solubiliser partiellement sur le site du Na<sup>+</sup>, par analogie avec le système Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> [113]</li> <li>Possible de synthétiser la cryolithe de cuivre (Na<sub>3</sub>CuF<sub>6</sub>) [68-71]</li> <li>Le Cu<sup>3+</sup> pourrait se solubiliser partiellement sur le sous-réseau de l'Al<sup>3+</sup></li> </ul> |
| Chiolite<br><i>Prototype : Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub></i>      | X               | X                | ✓                | <ul style="list-style-type: none"> <li>Le Cu<sup>3+</sup> est stabilisé par le Na<sup>+</sup> et pourrait se substituer partiellement sur le sous-réseau MIII</li> </ul>  |
| Corindon<br><i>Prototype : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>                     | X               | X                | X                | <ul style="list-style-type: none"> <li>Le Cu<sup>3+</sup> n'est pas stable sans la présence d'un gros cation dans la structure</li> </ul>   |
| AlF <sub>3</sub> -FeF <sub>3</sub>   | X               | X                | X                | <ul style="list-style-type: none"> <li>Le Cu<sup>3+</sup> n'est pas stable sans la présence d'un gros cation dans la structure</li> </ul>   |

✓ : Présence possible du cation dans la solution. X : Présence improbable du cation dans la solution.